Ueber

einige Chlorphosphine

des

Anisols und der Naphtole.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ph. Kunz

aus Oberlahnstein am Rhein.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1894.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Seiner

lieben Mutter

in steter Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0070

Einleitung.

Im Jahre 1873 gelang es A. Michaelis[1]), organische Phosphorverbindungen der aromatischen Reihe darzustellen, während es bisher Thenard, A. W. Hofmann und Anderen nur gelungen war, organische Phosphorverbindungen der aliphatischen Reihe zu erhalten. Zur Darstellung derselben benutzte er sowie seine Schüler drei verschiedene Methoden, von denen die am meisten angewandte auf der von Friedel und Krafts entdeckten Reaktion basirte.

Nach dieser Methode wurde der betreffende aromatische Kohlenwasserstoff mit Phosphorchlorür bei Gegenwart von Chloraluminium am Rückflusskühler längere Zeit erwärmt. So wurde eine ganze Reihe aromatischer Chlorphosphine dargestellt, z. B. von Michaelis und Paneck[2]) aus Toluol, von Michaelis und Weller[3]) aus Xylol, von Michaelis und Katzenstein[4]) aus Anisol und Phenetol u. s. w.

Demgegenüber wurden von Noack[5]) aromatische Phosphorverbindungen erhalten, welche mit den von A. Michaelis dargestellten eine interessante

[1]) Annal. 181, 265.
[2]) Annal. 212, 203.
[3]) Berichte 21, 1494.
[4]) Dissertation Rostock 1891.
[5]) Annal. 218, 85.

Isomerie aufweisen. Noack erhielt diese Phosphorverbindungen durch Erhitzen von Phenolen mit Phosphorchlorür bei Abwesenheit von Aluminiumchlorid. Während diejenigen Verbindungen, welche A. Michaelis erhielt, Chlorphosphine sind, bei welchen die einwerthige Gruppe $-PCl_2$ an den Kohlenstoff des Benzolkerns gebunden ist, so sind die Verbindungen von Noack Derivate des Phosphorchlorürs, bei welchen die einwerthige $-PCl_2$-Gruppe erst durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms mit dem Kohlenstoff des Kerns verbunden ist.

Unter anderen sind z. B. solche Verbindungen:

von A. Michaelis:	von E. Noack:
$O = P - \begin{matrix} -C_6H_5 \\ -OC_6H_5 \\ -Cl \end{matrix}$	$P - \begin{matrix} -OC_6H_5 \\ -OC_6H_5 \\ -Cl \end{matrix}$
Chlorid der Phenolphosphenylsäure.	Diphenylphosphorigsäurechlorid.
$O = P - \begin{matrix} -C_6H_5 \\ -OH \\ -OH \end{matrix}$	$P - \begin{matrix} -OC_6H_5 \\ -OH \\ -OH \end{matrix}$
Phosphenylsäure.	Monophenylphosphorige Säure.
$O = P - \begin{matrix} -C_6H_5 \\ -OC_6H_5 \\ -OH \end{matrix}$	$P - \begin{matrix} -OC_6H_5 \\ -OC_6H_5 \\ -OH \end{matrix}$
Phenolphosphenylsäure.	Diphenylphosphorige Säure.
$O = P - \begin{matrix} -C_6H_5 \\ -OC_6H_5 \\ -OC_6H_5 \end{matrix}$	$P - \begin{matrix} -OC_6H_5 \\ -OC_6H_5 \\ -OC_6H_5 \end{matrix}$
Phosphenylsäurediphenyläther.	Triphenylphosphorigsäureester.

Die verschiedene Constitution dieser Verbindungen geht auch deutlich aus ihrem Verhalten gegen Wasser und ihren Zersetzungsprodukten hervor. Während die Phosphenylsäure gegen Wasser und Alkalien beständig ist, jedoch beim Erhitzen auf 250° in Benzol und Metaphosphorsäure zerfällt:

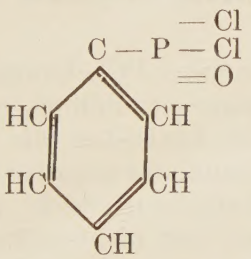
$$C_6H_5PO(OH)_2 = C_6H_6 + PO_3H,$$

ist die monophenylphosphorige Säure gegen Wasser sehr unbeständig. Sie setzt sich mit diesem sofort um in Phenol und phosphorige Säure:

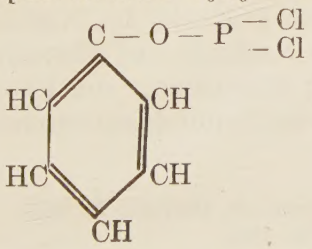
$$C_6H_5OPO_2H_2 + H_2O = C_6H_5OH + PO_3H_3.$$

Um in vorliegender Arbeit die beiden isomeren Verbindungen besser auseinander halten zu können, werde ich die erstgenannten Chlorphosphine einfach als „Chlorphosphine" und die, bei welchen der Rest PCl_2 an Sauerstoff gebunden ist, als „o-Chlorphosphine" bezeichnen.

Demnach wäre die Constitution eines Oxychlorphosphins, z. B. des Phosphenyloxychlorids $C_6H_5POCl_2$:



und diejenige eines Phenyl-o-Chlorphosphins, z. B. des Phenolphosphorchlorürs $C_6H_5OPCl_2$:



Wie in nachstehenden Versuchen gezeigt wird, erhielt ich sowohl aus Anisol, als auch aus Phenetol durch Einwirkung von Phosphorchlorür und Chloraluminium entweder wahre Chlorphosphine unter Entwicklung von Salzsäure, oder o-Chlorphosphine unter Bildung von Chlormethyl (bezw. -äthyl):

$$C_6H_5OCH_3 + PCl_3 = C_6H_4{}^{OCH_3}_{PCl_2} + HCl,$$

je nach der Reinheit des angewandten Chloraluminiums. Das gewöhnliche, käufliche, stark Oxychlorid haltige Aluminiumchlorid bewirkte die erste, reines selbstbereitetes Chloraluminium die letztere Umsetzung. Da die o-Chlorphosphine viel einfacher aus Phenolen und Phosphortrichlorid erhalten werden, so ist in diesem Falle die Anwendung des käuflichen Chloraluminiums vortheilhafter als die des reinen[1]). Vor nicht langer Zeit zeigte auch Biltz[2]), dass die allgemeine Verwendung des reinen Chloraluminiums beschränkt ist.

Bei Versuchen, die $-PCl_2$-Gruppe in den Aethylester der Benzoësäure einzuführen, erhielt ich sowohl bei Anwendung des käuflichen als auch des selbstbereiteten Chloraluminiums negative Resultate, indem der betreffende Aethylester sich mit dem Chloraluminium zu einer sich nicht verändernden Doppelverbindung vereinigt.

Mit α- und β-Naphtol erhielt ich nur o-Chlorphosphine, also Derivate des Naphtols, welche mit Wasser in die Naphtole und phosphorige Säure zerfallen. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die genannten Naphtole entstanden Verbindungen,

---

[1]) Vgl. Gattermann, Berichte 25, 3521.
[2]) Berichte 26, 1960.

bei welchen ebenfalls das Wasserstoffatom des Hydroxyls durch den Oxychlorphosphinrest — $POCl_2$ ersetzt ist.

Ausser diesen Versuchen sind im zweiten Theile vorliegender Arbeit einige Derivate des Anisylchlorphosphins und des α- und β-Naphtol-o-Chlorphosphins beschrieben.

I.

Einwirkung von Phosphorchlorür auf einige Phenolester.

A.

Einwirkung von Phosphorchlorür auf Anisol.

Während Rabinerson[1]) das Anisylchlorphosphin durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdianisyl erhielt, stellte Katzenstein[2]) dasselbe aus Anisol, Phosphorchlorür und Aluminiumchlorid dar; er erhielt auf diese Weise eine grössere Ausbeute. Er gab jedoch nicht an, was für ein Chloraluminium er zu seinen Arbeiten verwandte. Bei Wiederholung dieses Versuches zeigte es sich, dass sich das selbstbereitete Chloraluminium wesentlich anders verhält, als das im Handel befindliche.

Unter Benutzung der von Katzenstein angegebenen Verhältnisse (25 g Anisol, 100 g Phosphorchlorür und 15 g Aluminiumchlorid) wurde die Synthese mit selbstbereitetem Chloraluminium mehrere Male wiederholt. Das Chloraluminium war durch Ueberleiten von gasförmiger Salzsäure über glühende Aluminiumspähne dargestellt worden. In einem Rundkolben wurden die einzelnen Bestandtheile gemischt und an einem Rückflusskühler, welcher zur Abhaltung der Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war, 12—14 Stunden lang gelinde erwärmt. Die Salzsäureentwickelung begann sofort

[1]) Dissertation, Rostock 1891.
[2]) Dissertation, Rostock 1892.

beim Erwärmen. Nach Beendigung der Reaktion war Schichtenbildung eingetreten, eine untere, dickere, braune Flüssigkeit, auf welche sich eine klare, farblose Schicht lagerte. Nach dem Erkalten wurde mit wasserfreiem, unter 50° C. siedendem Petroläther wiederholt ausgeschüttelt, die obere, farblose Schicht ging in Lösung, während eine sehr dicke, zähe, braune Masse als Rückstand verblieb. Nach 24stündigem Stehen hatte sich der Petrolätherauszug vollständig geklärt, indem sich eine feste weisse Substanz als dünner Ueberzug an der Wand des Scheidetrichters angesetzt hatte.

Von diesem wurde die ätherische Lösung abgegossen, dieselbe der fraktionirten Destillation im Kohlensäurestrome unterworfen und folgende Fraktionen aufgefangen:

1) 1—120° Petroläther und Phosphorchlorür;
2) 120—210° Phosphorchlorür und Phenol-o-Chlorphosphin;
3) 210—220° fast reines Phenol-o-Chlorphosphin.

Als Rückstand hinterblieb eine dicke durch Zersetzung schwarz gewordene Masse. Die dritte Fraktion 210—220° wurde nochmals destillirt und lieferte ein zwischen 214—216° constant siedendes Produkt.

Der ganzen Verarbeitung nach sollte dieses das von Katzenstein angegebene Anisylchlorphosphin sein, wie aber aus folgenden Analysen hervorgeht, hat sich, unter Entwickelung von Chlormethyl, statt eines Chlorphosphins ein o-Chlorphosphin gebildet. Dasselbe stellt eine klare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche bei 214-216° siedet, an feuchter Luft raucht und sich mit Wasser unter lebhafter Wärme- und Salzsäureentwickelung zersetzt[1]).

[1]) Noack, Annal. 218, 90.

Die Chlorbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,7875 g Substanz gab 1,1494 g AgCl;
entspricht 0,284235 g Cl oder 36,09 % Cl.
II. 0,7210 g Substanz gab 1,0479 g AgCl;
entspricht 0,259135 g Cl oder 35,94 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_6H_5OPCl_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
Cl	36,32 %.	36,09 %.	35,94 %.

Zur genaueren Erkennung der vorliegenden Verbindung benutzte ich das Verhalten zu Wasser, in dem das Chlorid mit diesem nach Noack zuerst die unbeständige phenolphosphorige Säure, dann die Zersetzungsproducte derselben, Phenol und phosphorige Säure geben musste. Das Chlorid zersetzte sich mit Wasser unter bedeutender Erwärmung, wobei der unverkennbare Geruch nach Phenol auftrat. Eine Probe der Lösung gab mit Sublimatlösung den weissen Niederschlag von Calomel, bewirkt durch die reducirende Wirkung der phosphorigen Säure. Eine zweite Probe der Lösung, mit Bromwasser versetzt, gab einen dicken weissen Niederschlag, während die Farbe des Broms sofort verschwand. Der Niederschlag wurde gesammelt, abgewaschen, im Exsikkator neben Schwefelsäure getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so seidenglänzende Nadeln, die bei 92° schmolzen, sich also als Tribromphenol $C_6H_2Br_3OH$ ergaben.

Um das Verhalten des Anisols gegen Phosphorchlorür bei Gegenwart von käuflichem Chloraluminium festzustellen, wurden weitere Versuche in denselben Mengenverhältnissen mit von hiesiger Firma Fr. Witte bezogenem Chloraluminium angestellt. Die Zeitdauer der Einwirkung war dieselbe: 12—14 Stunden. Die Salzsäureentwickelung trat bei gelindem Erwärmen sofort ein; nach Vollendung der Reaktion stellte der

Kolbeninhalt eine viel heller braun gefärbte, klare Flüssigkeit dar, welche bei näherer Betrachtung auch Schichtenbildung aufwies; es waren jedoch beide Schichten gefärbt.

Durch öfteres Ausschütteln mit wasserfreiem unter 50° siedendem Petroläther setzte sich die dickere hellbraun gefärbte Schicht immer mehr ab und bildete zuletzt eine dicke, zähe, braune Masse. Der Petrolätherauszug war anfangs trübe, er klärte sich aber im Verlauf eines Tages. Derselbe gab bei der fraktionirten Destillation im Kohlensäurestrom folgende Fraktionen:

1) 1—120° Petroläther und Phosphorchlorür;
2) 120—220° sehr wenig eines Destillates, welches Anisol und Anisylchlorphosphin enthielt;
3) 220—280° Anisylchlorphosphin.

Zurück blieb eine braunschwarze schon zersetzte Masse. Die Fraktion 220—280° wurde nochmals im Kohlensäurestrom fraktionirt, wobei von 220—245° sehr wenig überging; der grösste Antheil des Anisylchlorphosphins destillirte zwischen 245—253°, darauf trat eine langsame Zersetzung ein, das Thermometer stieg bis 280°, und es blieb eine schwarze verkohlte Masse zurück. Zur Vermeidung der Zersetzung wurden weitere Destillationen im Vakuum vorgenommen. Das Anisylchlorphosphin siedet bei 12—15 mm Druck zwischen 120—140°.

Dasselbe entspricht in seinen Eigenschaften vollständig dem von Katzenstein[1]) beschriebenen Produkte.

Es stellt eine klare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,0764 bei 15° C. dar. Mit Wasser zersetzt es sich unter starker Erwärmung, in wasserfreiem Alkohol oder Aether ist es löslich.

[1]) Dissertation, Rostock 1892.

Zwei Chlorbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,4190 g Substanz gab 0,5784 g AgCl; entspricht 0,143032 g Cl oder 34,14 % Cl.

II. 0,7375 g Substanz gab 1,0179 g AgCl; entspricht 0,251716 g Cl oder 34,13 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_6H_4\langle^{OCH_3}_{PCl_2}$		Gefunden: I.	II.
Cl	33,97 %.	34,14 %.	34,13 %.

Da bei der Darstellung des Anisylchlorphosphins die Reaction sofort eintritt, kann man die Zeit der Einwirkung bedeutend verringern, den Ueberschuss an Phosphorchlorür darf man jedoch, wie nachstehende Versuche zeigen, nicht viel verkleinern. Die Reaktion ist anfangs am heftigsten, nimmt aber nach 3—4 Stunden schon sehr stark ab. Katzenstein hatte bei seinen Versuchen 12 Stunden lang erhitzt; ich führte bei Anwendung derselben Mengenverhältnisse die Darstellung des Anisylchlorphosphins sowohl innerhalb 8 als auch 4 Stunden aus und erhielt nahezu dieselbe procentische Ausbeute. Bei Anwendung von weniger Phosphorchlorür erhielt ich einen viel niedrigeren Prozentsatz an reinem Anisylchlorphosphin und die vierfache Menge eines bedeutend niedriger siedenden Destillates.

Aus nachfolgender Tabelle sind die Resultate genauer ersichtlich:

Verhältniss zwischen Anisol und Phosphorchlorür.	Zeitdauer der Einwirkung.	Mengen des zwischen 120—220 ° siedenden Produktes.	Ausbeute von nahezu reinem Anisylchlorphosphin, siedend zwischen 220—280 °, in Gramm	in Proz.
30 : 120	8 Std.	6 g	10 g	33 %
30 : 120	4 Std.	7 g	9 g	30 %
30 : 70	4 Std.	12 g	3 g	10 %

Wird dieses Anisylchlorphosphin mit Wasser zersetzt und die Lösung erwärmt bis alles gelöst ist, so krystallisirt beim Erkalten die anisylphosphinige Säure in langen Nadeln aus, welche bei 112° schmelzen.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen also, dass das Anisol bei Anwendung von selbstbereitetem Chloraluminium gespalten wird und sich Phenolphosphorchlorür bildet, während bei Anwendung von käuflichem Chloraluminium keine Zersetzung eintritt und das Anisylchlorphosphin entsteht; im ersteren Falle war die Wirkung des Aluminiumchlorids eine zu energische. Die Reaktionen sind nach folgenden Gleichungen verlaufen:

I. $C_6H_5OCH_3 + PCl_3 = C_6H_5OPCl_2 + CH_3Cl$;
$C_6H_5OPCl_2 + 2H_2O = C_6H_5OPO_2H_2 + 2HCl$;
$C_6H_5OPO_2H_2 + H_2O = C_6H_5OH + PO_2H_3$.

II. $C_6H_5OCH_3 + PCl_3 = C_6H_4OCH_3PCl_2 + HCl$;
$C_6H_4OCH_3PCl_2 + 2H_2O = C_6H_4OCH_3PO_2H_2 + 2HCl$.

Da die Angaben über den Schmelzpunkt der anisylphosphinigen Säure von einander abweichen, war es wünschenswerth, den Schmelzpunkt nochmals zu bestimmen. Nach Rabinerson lag er zwischen 79—89°, während ihn Katzenstein zwischen 108—112° C. fand.

Zu diesem Zwecke wurde aus Anisylchlorphosphin durch Zersetzen mit Wasser die anisylphosphinige Säure dargestellt, dieselbe abgepresst, getrocknet und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Zuletzt wurde sie im ausgepumpten Exsikkator neben Schwefelsäure längere Zeit getrocknet. Auf diese Weise erhielt ich eine anisylphosphinige Säure, welche glatt bei 112° zu einer farblosen Flüssigkeit schmolz, die jedoch bei 108° schon wieder krystallinisch erstarrte.

B.

Einwirkung von Phosphorchlorür auf Phenetol.

Nach Feststellung der Einwirkung der beiden Chloraluminiumpräparate auf den Methyläther des Phenols war es nicht uninteressant zu untersuchen, wie sich dieselben Präparate gegen den Aethyläther des Phenols verhalten.

Es wurden deshalb Versuche mit Phenetol, Phosphorchlorür und selbstbereitetem Chloraluminium in denselben Mengenverhältnissen und bei derselben Zeitdauer der Einwirkung angestellt, wie beim Anisol. Auch hierbei zeigte der Kolbeninhalt Schichtenbildung, eine untere dickere, schmutzigbraune Schicht und eine obere nahezu farblose. Durch Ausschütteln mit wasserfreiem unter 50° siedendem Petroläther ging diese in Lösung, während eine dicke, zähe, dunkelbraune Masse ungelöst blieb. Nach Klärung des ätherischen Auszuges ergab die fraktionirte Destillation im Kohlensäurestrome folgende Fraktionen:

1) 1—120° Petroleumäther und Phosphorchlorür;
2) 120—210° Phosphorchlorür und Phenol-o-Chlorphosphin;
3) 210—220° fast reines Phenol-o-Chlorphosphin;
4) 220—260° theilweise zersetztes Phenol-o-Chlorphosphin;

zurück blieb eine zähe, schwarzbraune Masse. Die Fraktion 210—220° gab nach nochmaligem Destilliren eine bei 216° siedende Flüssigkeit, welche durch ihren Siedepunkt sowohl, als auch durch den Phenolgeruch beim Erhitzen mit Wasser und dem bei Zusatz von Brom gebildeten Tribromphenol, Schmelzpunkt 92°, als Phenol-o-Chlorphosphin deutlich erkannt wurde.

Bei Anwendung des käuflichen Chloraluminiums auf Phenetol bekam ich aus dem Petrolätherauszug folgende Fraktionen:

1) 1—120° Petroleumäther und Phosphorchlorür;

2) 120 -220° sehr wenig eines Destillats, welches Phenetol und Phenetylchlorphosphin enthielt;

3) 220 280° fast reines Phenetylchlorphosphin;

zurück blieb wieder eine durch Zersetzung schwarzbraun gewordene Masse. Durch nochmals wiederholte Destillation der Fraktion von 220 280° ging die grösste Menge des Phenetylchlorphosphins zwischen 260 266° über; bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein und es hinterblieb als Rückstand eine schwarze, kohlige Masse.

Das Phenetylchlorphosphin stellt eine klare, farblose Flüssigkeit dar, welche sich mit Wasser unter bedeutender Erwärmung zersetzt; in wasserfreiem Alkohol und Aether ist dieselbe unzersetzt löslich. Aus der heissen durch Zersetzung des Chlorphosphins mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten die phenetylphosphinige Säure in weissen, dünnen Blättchen aus. Die Krystalle, über konzentrirter Schwefelsäure im evakuirten Exsikkator getrocknet, zeigten den von Katzenstein angegebenen Schmelzpunkt 115°.

Aus dem ganzen Verhalten folgt, dass ebenso, wie das Anisol, auch das Phenetol bei Anwendung von selbstbereitetem Chloraluminium eine Zersetzung erleidet und sich Phenol-o-Chlorphosphin bildet, bei Anwendung von käuflichem Chloraluminium dagegen das Phenetylchlorphosphin erhalten wird. Im ersteren Falle tritt die $-PCl_2$-Gruppe in die Seitenkette, im zweiten Falle in den Kern, bei jenem ist also der Phosphor an Sauerstoff, bei diesem an Kohlenstoff gebunden.

Die Gleichungen sind also auch hier wieder:

I. $C_6H_5OC_2H_5 + PCl_3 = C_6H_5OPCl_2 + C_2H_5Cl$;
$C_6H_5OPCl_2 + 2\,H_2O = C_6H_5OPO_2H_2 + 2\,HCl$;
$C_6H_5OPO_2H_2 + H_2O = C_6H_5OH + PO_3H_3$.

II. $C_6H_5OC_2H_5 + PCl_3 = C_6H_4OC_2H_5PCl_2 + HCl$;
$C_6H_4OC_2H_5PCl_2 + 2H_2O = C_6H_4OC_2H_5PO_2H_2 + 2HCl$.

C.

Einwirkung von Phosphorchlorür auf den Aethylester der Benzoësäure.

Die Bildung der bezüglichen Chlorphosphine bei den beiden Aethern des Phenols liess vermuthen, dass die Ester der aromatischen Säuren einer gleichen Reaktion unterliegen könnten. Deshalb hielt ich es für wünschenswerth, das Verhalten von Phosphorchlorür auf den benzoësauren Aethylester näher zu untersuchen.

Es wurden

benzoësaurer Aethylester	35 g,
Phosphorchlorür	140 g,
selbstbereitetes Aluminiumchlorid	25 g

in einem Rundkolben gemischt und an einem Rückflusskühler, welcher zur Abhaltung von Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war, längere Zeit hindurch gelinde erwärmt. Zu Anfang war eine sehr gelinde Salzsäureentwickelung wahrzunehmen, während dessen das Chloraluminium in Lösung ging; darauf aber schieden sich in der Masse wohlausgebildete grosse Krystalle ab und die Salzsäureentwickelung hörte gänzlich auf. Bei stärkerer Erwärmung lösten sich theils die Krystalle auf, theils blieben sie an den weniger warmen Stellen

des Kolbens ungelöst. Die Erwärmung wurde 48 Stunden lang fortgesetzt, ohne dass eine wesentliche Veränderung eintrat. Nach dem nunmehrigen Erkalten bestand der ganze Kolbeninhalt aus Krystallen und noch etwas freiem Phosphorchlorür. Durch Ausschütteln mit wasserfreiem, niedrig siedendem Petroläther ging alles Phosphorchlorür in Lösung, während die Krystalle unverändert zurückblieben. Bei der fraktionirten Destillation des Petrolätherauszuges erhielt ich als erste Fraktion Petroläther und Phosphorchlorür, zurück blieb eine Flüssigkeit, welche constant bei 211—213° destillirte; dieselbe erwies sich als nicht angegriffener Benzoësäure-Aethylester und betrug 10 g.

Der krystallinische Kolbeninhalt zersetzte sich sehr stürmisch und unter bedeutender Erwärmung mit Wasser. Nach dem Erkalten desselben bildete der untere Theil eine trübe braune Flüssigkeit, auf welche sich eine farblose Schicht auflagerte. Dieselbe wurde im Scheidetrichter getrennt und destillirt, sie zeigte einen constanten Siedepunkt zwischen 211—213°, war also wieder unzersetzter Benzoësäure-Aethylester und die Menge derselben betrug 23 g.

Aus der trüben braunen Flüssigkeit wurde mit Ammoniak Thonerde ausgefällt und das farblose Filtrat eingedampft. Es hinterblieb reiner Salmiak ohne jegliche Spur einer organischen Substanz. Angewandt hatte ich 35 g Ester, zurückgewonnen im Ganzen 33 g, sodass also die gebildeten Krystalle als eine Doppelverbindung des Esters mit Chloraluminium anzusprechen sind, welche jegliche Einwirkung des Phosphorchlorürs auf den Ester verhinderte.

Bei wiederholter Erneuerung des Versuches, sowohl mit käuflichem Chloraluminium, als auch bei

Anwendung anderer Gewichtsverhältnisse der Reagentien, kam ich stets zu demselben Resultate. Phosphorchlorür allein wirkte ebenfalls nicht auf den Benzoësäure-Aethylester ein.

Das Resultat dieses Versuches ist also, dass der Benzoësäure-Aethylester mit Phosphorchlorür kein Chlorphosphin zu bilden vermag, sondern dass sich der genannte Ester mit dem zugesetzten Chloraluminium zu einer Doppelverbindung vereinigt.

D.

Einwirkung von Phosphorchlorür auf α- und β-Naphtol.

In der Annahme, dass ein Aether des Naphtols ebenso reaktionsfähig gegen Phosphorchlorür sei, wie die angeführten Aether des Phenols, untersuchte ich die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf die Aethyläther des α- und β-Naphtols.

Da jedoch die Einwirkung des genannten Chlorürs auf reines α- und β-Naphtol noch nicht näher studirt ist, so schicke ich diese Versuche den ersteren voran.

60 g α-Naphtol wurden mit 200 g Phosphorchlorür in einem Rundkolben am Rückflusskühler, welcher mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war, 20—24 Stunden lang gelinde erwärmt. Das α-Naphtol löste sich langsam in Phosphorchlorür auf, während die Salzsäureentwickelung bald lebhaft eintrat und nach circa 20 Stunden als beendet betrachtet wurde. Der Kolbeninhalt stellte jetzt eine klare, farblose Flüssigkeit dar. Dieselbe unterwarf

ich der fraktionirten Destillation im Kohlensäurestrom und erhielt folgende Fraktionen:

1) 1—150 ° Phosphorchlorür; von dieser Temperatur an ging bei gewöhnlichem Drucke nichts mehr über.

Sodann erhielt ich:

2) unter 15 mm Druck bei 174—176 ° eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit.

Diese erwies sich als reines α-Naphtol-o-Chlorphosphin. Dasselbe stellt eine klare, farblose, schwere Flüssigkeit dar vom spec. Gewicht 1,0776, welche in Wasser unter Zersetzung, in wasserfreiem Alkohol und Aether aber unzersetzt löslich ist.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,4590 g Substanz lieferten 0,5439 g AgCl; entsprechend 0,1345 g Cl oder 29,30 % Cl

Berechnet für die Formel $C_{10}H_7OPCl_2$:	Gefunden:
Cl 28,91 %.	29,30 %.

Wird das α-Naphtol-o-Chlorphosphin mit kaltem Wasser unter Vermeidung jeglichen Erwärmens zersetzt, so erhält man die α-naphtolphosphorige Säure

$$C_{10}H_7OP\begin{matrix}-OH\\=O\\|\\H\end{matrix}$$

bei der geringsten Erwärmung jedoch zerfällt diese Säure in α-Naphtol- und phosphorige Säure:

$$\alpha C_{10}H_7OP\begin{matrix}-OH\\-O\\-H\end{matrix} + H_2O = \alpha C_{10}H_7OH + PO_3H_3.$$

Das entsprechende β-Naphtol-o-Chlorphosphin erhielt ich auf dieselbe Weise unter Anwendung von β-Naphtol.

60 g dieses Naphtols wurden mit 200 g Phosphorchlorür wieder am Rückflusskühler erwärmt und nach Vollendung der Reaktion der Destillation unterworfen. Ich erhielt hierbei als zweite Fraktion ein unter 15 mm Druck zwischen 179—181° siedendes Destillat. Dasselbe bildet reines β-Naphtol-o-Chlorphosphin und stellt eine klare, farblose, etwas röthlich durchscheinende Flüssigkeit dar vom spec. Gewicht 1,0781.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,3820 g Substanz lieferten 0,4545 g AgCl;
entspricht 0,1120 g Cl oder 29,31 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_7OPCl_2$:	Gefunden:
Cl 28,91 %.	29,31 %.

Das β-Naphtol-o-Chlorphosphin ist in Wasser unter Zersetzung löslich, in wasserfreiem Alkohol und Aether jedoch ohne Zersetzung.

Mit wenig Wasser übergossen, liefert dasselbe bei Vermeidung der Erwärmung die β-naphtolphosphorige Säure; dieselbe zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser in β-Naphtol und phosphorige Säure.

E.

Einwirkung von Phosphorchlorür auf α- und β-Naphtoläthyläther.

Die beiden Aether stellte ich nach der von Schaeffer[1]) angegebenen Weise dar: Die Naphtole wurden in Alkohol gelöst, die berechneten Mengen Kalihydrat und Jodäthyl hinzugefügt und das Ganze am Rückflusskühler erwärmt. Darauf wurde vom

[1]) Annal. 152. 279.

ausgeschiedenen Jodkalium abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und nun der Aether mit Wasserdämpfen übergetrieben. Nach dem Trocknen über konzentrirter Schwefelsäure wurde der Aether des α-Naphtols fraktionirt, derjenige des β-Naphtols aus absolutem Aether umkrystallisirt.

Der α-Naphtoläthyläther stellt eine anfangs farblose, später rothbraun werdende Flüssigkeit dar, welche bei 272–274° destillirt.

Der β-Naphtoläthyläther bildet dünne röthliche Blättchen von ananasartigem Geruche, welche bei 33° schmelzen und bei 274–275° destilliren.

Zur Ausführung des Versuches verfuhr ich in folgender Weise:

Je 30 g α- und β-Naphtoläthyläther wurden mit 75 g Phosphorchlorür an einem mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflusskühler 24 Stunden lang erwärmt. Es war anfangs nur eine sehr schwache Salzsäureentwickelung wahrzunehmen. Bei nachfolgender Destillation wurde in beiden Fällen zuerst das Phosphorchlorür abdestillirt, sodann stieg das Thermometer bis 270°, wobei bis 280° fast alles überging, gegen Ende der Destillation stieg das Thermometer über 300°. Das Destillat der α-Verbindung zwischen 270–280° hatte eine hellbraune Farbe und zeigte sich gegen Wasser indifferent, sowie gegen Alkali. Wie eine nochmalige Destillation zeigte, war dieses der noch unangegriffene α-Naphtoläthyläther. Ebenso erwies sich auch die zwischen 270–280° siedende β-Verbindung als noch nicht zersetzter β-Naphtoläthyläther. Mithin wirkt Phosphorchlorür allein auf beide Aether nicht ein.

α-Naphtoläthyläther verhielt sich bei Gegenwart von käuflichem Chloraluminium wie folgt:

60 g des Aethers, 150 g Phosphorchlorür und 35 g Chloraluminium wurden wieder am Rückfluss-

kühler 24 Stunden lang erwärmt; die Salzsäureentwickelung trat bald ein. Nach Beendigung der Reaktion war bei dem Kolbeninhalt Schichtenbildung zu beobachten; durch Ausschütteln mit wasserfreiem unter 50° siedendem Petroläther ging die obere, annähernd farblose Schicht in Lösung, während eine feste und pulverige Masse zurückblieb.

Der Petrolätherauszug lieferte bei der Destillation folgende Fraktionen:

1) 1—120° Petroläther und Phosphorchlorür;
2) unter 15 mm Druck bei 170–190° unreines α-Naphtol-o-Chlorphosphin;

zurück blieb eine dicke, zähe Masse. Die letzte Fraktion ergab bei nochmaliger Destillation:

a) unter 15 mm Druck bei 175–177° fast reines α-Naphtol-o-Chlorphosphin;
b) unter 15 mm Druck bei 177–230° ein durch eingetretene Zersetzung braun gewordenes Destillat.

Die Chlorbestimmungen der beiden Destillate ergaben:

a) 0,9205 g Substanz lieferten 1,0064 g AgCl; entsprechend 0,248885 g Cl oder 27,03 % Cl.
b) 0,7553 g Substanz lieferten 0,7639 g AgCl; entsprechend 0,188917 g Cl oder 25,01 % Cl.

Aus den Chlorbestimmungen folgt, dass bei zunehmendem Siedepunkt der Chlorgehalt infolge Zersetzung abnimmt, beide Zahlen jedoch geben kein sicheres Resultat.

Die annähernd farblose, bei 15 mm Druck zwischen 175–177° siedende Flüssigkeit zersetzte sich unter grosser Erwärmung mit Wasser, wobei alles in Lösung ging; beim Erkalten schied sich eine Substanz in dünnen länglichen Blättchen aus. Dieselbe erwies sich als α-Naphtol. Der Schmelz-

punkt lag bei 94°, eine Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0,2890 g Substanz lieferten 0,1530 g H_2O und 0,8825 g CO_2;
entsprechend 0,01699 g H und 0,24066 g C
oder 5,88 % H und 83,27 % C.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_7OH$:		Gefunden:
H	5,56 %	5,88 %
C	83,33 %.	83,27 %.

Hieraus erhellt, dass der α-Naphtoläthyläther bei diesem Versuche gesprengt wurde und die $-PCl_2$-Gruppe an Sauerstoff, unter Bildung von α-Naphtol-o-Chlorphosphin getreten ist. Dieses wird dann durch Erwärmen mit Wasser in α-Naphtol- und phosphorige Säure zerlegt.

Ein Gleiches war auch bei dem β-Naphtoläthyläther der Fall. Der Versuch wurde in denselben Gewichtsverhältnissen mit käuflichem Chloraluminium ausgeführt. Der hierbei erhaltene Petrolätherauszug gab wieder ein Destillat, welches bei 15 mm Druck zwischen 176—200° siedete. Eine Chlorbestimmung desselben ergab:

1,1897 g Substanz lieferten 1,4199 g AgCl;
entsprechend 0,35088 g Cl oder 29,45 % Cl.

Das Destillat zersetzte sich mit Wasser wieder sehr heftig, beim Erkalten krystallisirte eine Substanz in dünnen Blättchen aus, die sich als β-Naphtol erwiesen. Der Schmelzpunkt der nochmals umkrystallisirten Substanz lag bei 122°; eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1900 g Substanz lieferten 0,5645 g CO_2 und 0,0955 g H_2O;
entsprechend 0,15394 g C und 0,01061 g H
oder 83,09 % C und 5,58 % H.

	Berechnet für die Formel $C_{10}H_7OH$:	Gefunden:
H	5,56 %	5,58 %
C	83,33 %.	83,09 %.

Bei öfterem Wiederholen dieser Versuche, theils mit grösserer oder kleinererMenge selbstbereiteten oder käuflichen Chloraluminiums, theils mit anderen Gewichtsverhältnissen der Reagentien, erhielt ich stets ein Destillat mit sehr verschiedenem Chlorgehalt; durch Zersetzen desselben mit Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren des erhaltenen Produkts aus kochendem Wasser bildete sich immer wieder α- resp. β-Naphtol.

II.

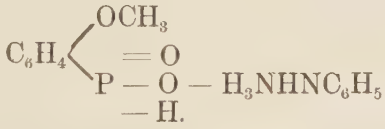
Einige Derivate des Anisylchlorphosphins und der Naphtol-o-Chlorphosphine.

A.

Einige Derivate des Anisylchlorphosphins.

Das Anisylchlorphosphin ist bereits von Rabinerson und Katzenstein dargestellt; es sollen hier zur weiteren Kenntniss desselben einige Derivate beschrieben werden.

Phenylhydrazinsalz der anisylphosphinigen Säure.



4 g anisylphosphinige Säure wurden in warmem Wasser gelöst und 2,52 g frisch destillirtes Phenylhydrazin hinzugefügt; dieses löste sich beim Erwärmen auf. Die heiss filtrirte Lösung liess beim Erkalten das Salz auskrystallisiren. Dasselbe wurde gesammelt und getrocknet, sodann aus heissem Wasser nochmals umkrystallisirt.

Das Phenylhydrazinsalz bildet dünne, schön perlmutterglänzende Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind; sie sind auch löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und schmelzen bei 116°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2160 g Substanz lieferten 18 ccm N bei 8° C. und 758 mm Druck;

entsprechend 0,21677 g N oder 10,04 % N.

Berechnet für die Formel		Gefunden:
$C_6H_4\langle^{OCH_3}_{P-OHH_2NHNC_6H_5}_{-H}$		
N	10,00 %.	10,04 %.

Anisylphosphintetrachlorid.

$$C_6H_4\langle^{OCH_3}_{PCl_4}$$

Obwohl diese Verbindung von Katzenstein bereits dargestellt ist, hielt ich es für nothwendig, dieselbe nochmals darzustellen, sowohl der genaueren Kenntniss halber, als auch, weil ich dieselbe für weitere Versuche gebrauchen musste.

Den Versuch führte ich quantitativ aus; nach der Formel:

$$C_6H_4\langle^{OCH_3}_{PCl_2} + 2\,Cl = C_6H_4\langle^{OCH_3}_{PCl_4}$$

geben 208,74 g Anisylchlorphosphin 279,48 g des Tetrachlorids, die anzuwendenden 40 g Anisylchlorphosphin also 53,56 g Tetrachlorid. Während der Einleitung des getrockneten Chlors wurde sehr gut gekühlt, da die Aufnahme des Chlors mit einer sehr bedeutenden Wärmeentwickelung verbunden ist. Während der Chloraufnahme wurde der Kolbeninhalt stets dickflüssiger und von einer hellgelben Farbe. Nach Beendigung der Reaktion erstarrte der flüssige Kolbeninhalt innerhalb einer Stunde zu einer festen, farblosen, strahlig krystallinischen

Masse; an den Wänden des Glases hatten sich lange, spitze Nadeln angesetzt. Bei Zutritt der Luft schmolzen die Krystalle sehr bald infolge Aufnahme von Feuchtigkeit. Eine sehr schnell ausgeführte Schmelzpunktbestimmung zeigte, dass das Anisyltetrachlorid zwischen 35—40° zu einer dicken, hellgelben Flüssigkeit schmolz.

Eine Chlorbestimmung auszuführen war wegen der energischen Anziehung von Feuchtigkeit nicht möglich.

Anisylphosphinoxychlorid.

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\POCl_2\end{cases}$$

Die Darstellung des Oxychlorids erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\PCl_4\end{cases} + SO_2 = C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\POCl_2\end{cases} + SOCl_2.$$

Auf das in einem Fraktionskolben befindliche krystallisirte Anisylphosphintetrachlorid wurde langsam ein Strom schwefliger Säure geleitet; hierbei ging unter mässigem Erwärmen das Tetrachlorid allmälig in Lösung, indem es sich nach obiger Gleichung umsetzte. Zur Vermeidung des stärkeren Erhitzens wurde während der Reaktion gekühlt.

Die Trennung des gebildeten Oxychlorids vom gleichfalls entstandenen Thionylchlorid geschah durch fraktionirte Destillation im Kohlensäurestrom. Das Thionylchlorid ging bei 78° über, darnach stieg das Thermometer langsam bis 150°, wobei die Destillation aufhörte; der Kolbeninhalt aber sich durch beginnende Zersetzung schwärzte. Deshalb führte ich die weitere Destillation im Vakuum aus; es ging nun bei 12 bis 15 mm Druck zwischen 160—190° alles über, zurück blieb eine schwarze, verkohlte Masse. Das

Destillat wurde noch zweimal fraktionirt, wobei es bei 12—15 mm Druck zwischen 170 180° unter geringer Zersetzung überging.

Das Anisylphosphinoxychlorid stellt eine dicke, hellgelb gefärbte Flüssigkeit dar vom specifischen Gewichte 1,384 bei 15° C. Mit Wasser geht es langsam in die Anisylphosphinsäure über; in Aether und Chloroform ist es unzersetzt löslich. Dasselbe siedet bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung über 300°.

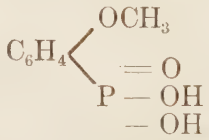
Die Chlorbestimmungen ergaben:

0,4130 g Substanz lieferten 0,5219 g AgCl; entsprechend 0,12906 g Cl oder 31,25 % Cl.

0,4926 g Substanz lieferten 0,0189 g AgCl; entsprechend 0,153048 g Cl oder 31,10 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_6H_4\langle^{OCH_3}_{POCl_2}$		Gefunden:	
		I.	II.
Cl	31.48 %.	31,25 %.	31,10 %.

Anisylphosphinsäure.



Dieselbe erhielt ich durch Zersetzung von Anisylphosphinoxychlorid mit Wasser. Die wässerige Lösung wurde zur Verjagung der Salzsäure auf dem Wasserbade mehrmals abgedampft und der Rückstand sodann aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet grosse zusammenhängende Krystalle, die sich mineralogisch nicht bestimmen liessen, da sie aus Krystalldrusen bestanden, welche Wasser eingeschlossen hatten. Es wurde jedoch constatirt, dass die Krystalle rhombischen Habitus besitzen.

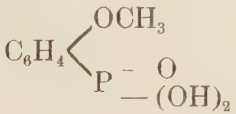
Die Säure ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether, Petroläther und Benzol unlöslich.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,3135 g Substanz lieferten 0,1370 g H_2O und 0,5120 g CO_2;

entsprechend 0,01522 H und 0,139622 C

oder 4,85 % H und 44,54 % C.

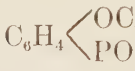
Berechnet für die Formel  Gefunden:

H	4,79 %.	4,85 %.
C	44,68 %.	44,54 %.

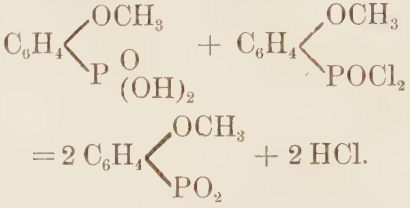
Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 158°. Nach Angabe von Katzenstein[1]) jedoch sollte der Schmelzpunkt dieser Säure bei 165° liegen. Zur genaueren Bestimmung desselben schlug ich folgenden Weg ein: Eine grössere Menge der Säure krystallisirte ich aus Wasser um und erhielt so eine erste Krystallisation, welche nach längerem Trocknen im ausgepumpten Exsikkator neben konzentrirter Schwefelsäure genau bei 158° schmolz. Aus der Mutterlauge dieser Säure erhielt ich nach einander noch eine zweite, dritte und vierte Krystallisation, deren Schmelzpunkte nach dem Trocknen zwischen 149° und 155° lagen. Nach Vereinigung dieser drei Krystallisationen erhitzte ich dieselbe öfter und längere Zeit in wasserfreiem Petroläther am Rückflusskühler, krystallisirte sie aus Wasser um und trocknete sie; darauf schmolzen die Krystalle bei 158°. Nun kochte ich sämmtliche Krystalle noch mehrmals mit Petroläther aus und krystallisirte sie wieder aus Wasser um. Nach mehrtägigem Trocknen im evakuirten Exsikkator neben Schwefelsäure zeigten sie denselben Schmelzpunkt bei 158°.

[1]) Dissertation, Rostock 1892.

Anisylphosphinoxyd.



Die Darstellung des Anisylphosphinoxyds geschah nach folgender Gleichung:



In einem trockenen Kölbchen wurden 2 g Anisylphosphinsäure und etwas mehr als die berechnete Menge Anisylphosphinoxychlorid (2,5 g) mit 20 ccm wasserfreiem Benzol übergossen und auf dem Wasserbade an einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflusskühler langsam erwärmt. Das Oxychlorid löste sich sofort auf, während die Anisylphosphinsäure zuerst ungelöst am Boden des Gefässes lag, nachher aber, bei Eintritt der Reaktion, sich allmählich löste. Nach Verlauf von zwei Stunden war die Reaktion beendet und nach Abdestilliren des Benzols blieb das Oxyd als hellgelbe, zähe Masse zurück. Dieselbe wurde verschiedentlich mit wasserfreiem Petroläther ausgekocht, um das überschüssige Oxychlorid zu entfernen. Auf diese Weise blieb das Anisylphosphinoxyd als eine gelbe, durchsichtige, colophoniumähnliche Masse zurück. Durch gelindes Erwärmen der Wandung wurde es aus dem Kolben entfernt und im evakuirten Exsikkator gut ausgetrocknet.

Das Anisylphosphinoxyd stellt einen festen, gelben, harzähnlichen, nicht krystallisirenden Körper dar, welcher an der Luft mit grosser Begierde Feuchtigkeit anzieht und in die Anisylphosphinsäure

übergeht. Es ist in Benzol leicht, in Petroläther nicht löslich. In einer trockenen und warmen Achatschale lässt es sich zu einem trockenen weissen Pulver zerreiben, welches bei 52° zu einer gelben, klaren Flüssigkeit schmilzt.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1710 g Substanz lieferten 0,0670 g H_2O;
entsprechend 0,007444 g H oder 4,35 % H.
0,1590 g Substanz lieferten 0,2865 g CO_2 und 0,0660 g H_2O;
entsprechend 0,07813 g C und 0,007333 g H
oder 49,14 % C und 4,61 % H.

Berechnet für die Formel $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\PO_2\end{matrix}$		Gefunden: I.	II.
H	4,12 %.	4,35 %.	4,61 %.
C	49,41 %.	—	49,14 %.

Der Uebergang des Phosphinoxyds zur Phosphinsäure wurde in nachstehender Weise beobachtet:

Nach der Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\PO_2\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\P\,O\\(OH)_2\end{matrix}$$

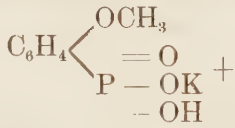
nehmen 170 Theile Phosphinoxyd 18 Theile Wasser auf, um in Phosphinsäure überzugehen. Es wurden nun 0,1220 g Anisylphosphinoxyd unter einer Glasschale neben ein Gefäss mit Wasser gestellt; der Berechnung nach muss die Menge 0,0129 g Wasser aufnehmen. Wie nachstehende Zahlen beweisen, ist dies in der That auch der Fall, und war die Zunahme in den ersten Stunden grösser als später. Das Oxyd wurde hierbei zuerst undurchsichtig und ging nachher in eine weisse trockene Masse über.

Die Zunahme betrug:

in der 1. Stunde	0,0015 g,
in der 2. und 3. Stunde .	0,0020 g,
in der 4. Stunde	0,0005 g,
von der 4. bis 20. Stunde .	0,0065 g,
am nächsten Tage . . .	0,0024 g,
die Gesammtzunahme:	0,0129 g.

Salze der Anisylphosphinsäure.

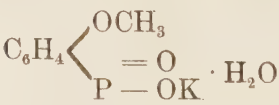
Saures anisylphosphinsaures Kalium.



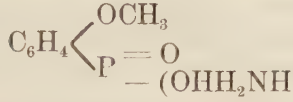
Anisylphosphinsäure wurde mit Kalilauge neutralisirt und die Lösung mit Aether wiederholt ausgeschüttelt; es hinterblieb dann beim Eindampfen auf dem Dampfbade zur Trockne eine weisse, sehr hygroskopische Masse. Dieselbe wurde nochmals in sehr wenig Wasser gelöst und krystallisirte nun nach längerem Stehen im Exsikkator in langen prismatischen Blättchen.

Das Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

0,2380 g Substanz, bei 115° getrocknet, verloren 0,0180 g H_2O;
entsprechend 7,56 % H_2O.
0,2172 g Substanz gaben 0,2205 g $PtCl_4\,2KCl$;
entsprechend 0,035516 g K oder 16,35 % K.

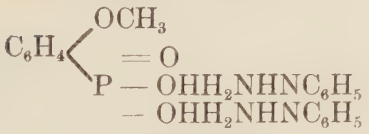
Berechnet für die Formel 		Gefunden:
H_2O	7,38 %.	7,56 %.
K	15,98 %.	16,35 %.

Anisylphosphinsaures Phenylhydrazin.

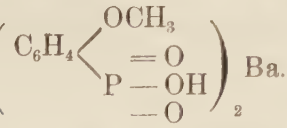


0,865 g Phenylhydrazin wurden in Aether gelöst und langsam zu 0,750 g Anisylphosphinsäure, welche in wenig Alkohol gelöst waren, hinzugefügt. Es schied sich das oben genannte Salz sofort als ein bräunlich weisses Pulver ab, welches in Aether unlöslich war. Nach wiederholtem Auswaschen mit Aether wurde dasselbe aus Wasser umkrystallisirt. Das Salz krystallisirt in kleinen weissen sich leicht bräunlich färbenden zusammenhängenden Blättchen und ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Aether.

0.3060 g Substanz gaben 35 ccm N bei 12 ° C. und 766,5 mm Druck;
entsprechend 0,041894 g N oder 13,69 % N.

Berechnet für die Formel		Gefunden:
		
N	13,86 %.	13,69 %.

Saures anisylphosphinsaures Baryum.

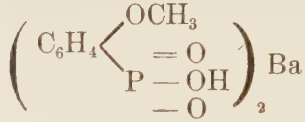


Zur Darstellung dieses Salzes wird frisch gefällter kohlensaurer Baryt in eine wässerige Lösung der Anisylphosphinsäure eingetragen, wobei heftiges Aufbrausen erfolgt, und das weisse unlösliche Pulver

mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, um unveränderten kohlensauren Baryt zu entfernen. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt das Baryumsalz der Anisylphosphinsäure ein leichtes, weisses Pulver dar, welches unlöslich ist in Wasser, verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether, löslich in verdünnter Salzsäure.

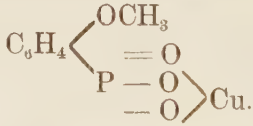
0,1840 g Substanz gaben 0,0828 g $BaSO_4$;
entsprechend 0,0487 g Ba oder 26,47 % Ba.

Berechnet für die Formel Gefunden:



Ba 26,81 %. 26,47 %.

Anisylphosphinsaures Kupfer.

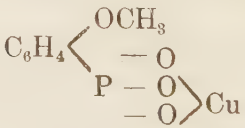


Dieses Salz wurde aus Anisylphosphinsäure und frisch gefälltem basischen Kupfercarbonat auf dieselbe Weise dargestellt, wie obiges Baryumsalz.

Es stellt ein feines, bläulich weisses Pulver dar, welches in Wasser, verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether unlöslich, in verdünnter Salzsäure löslich ist.

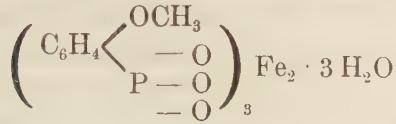
0,1120 g Substanz gaben 0,0354 g Cu_2S;
entsprechend 0,02823 g Cu oder 25,60 % Cu.

Berechnet für die Formel Gefunden:



Cu 25,30 %. 25,60 %.

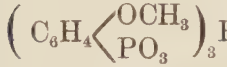
Anisylphosphinsaures Eisenoxyd.



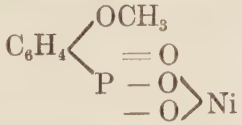
Die wässerige Lösung der Anisylphosphinsäure gab auf Zusatz von Eisenchloridlösung einen gelblichen, amorphen Niederschlag. Derselbe wurde mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis dass das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigte, und darauf getrocknet.

Das Eisensalz der Anisylphosphinsäure ist ein schwefelgelbes Pulver, welches unlöslich ist in Wasser, verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether, löslich in verdünnter Salzsäure.

0,1020 g Substanz gaben 0,0220 g Fe_2O_3;
entsprechend 0,015402 g Fe oder 15,10 % Fe.
0,1170 g Substanz, bei 115° getrocknet, verloren 0,0090 g;
entsprechend 7,69 % H_2O.

Berechnet für die Formel 		Gefunden:
Fe	15,46 %.	15,10 %.
H_2O	7,45 %.	7,69 %.

Anisylphosphinsaures Nickel.



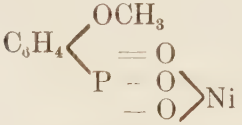
Anisylphosphinsäurelösung wurde mit Kalilauge neutralisirt und mit Nickelsulfatlösung versetzt, wobei ein gelblich grünes, amorphes Pulver ausfiel.

Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen und darauf getrocknet.

Das Nickelsalz der Anisylphosphinsäure stellt ein gelblich grünes Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist; kalte verdünnte Essigsäure löst es langsam auf, leichter ist es in verdünnter Salzsäure löslich.

0,1040 g Substanz gaben 0,0319 g NiO;
entsprechend 0,025071 g Ni oder 24,11 % Ni.

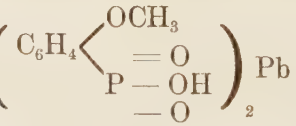
Berechnet für die Formel



Gefunden:

Ni 24,02 %. 24,11 %.

Saures anisylphosphinsaures Blei.

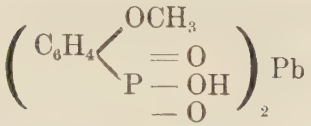


Eine Lösung von essigsaurem Blei wurde mit einer Lösung von Anisylphosphinsäure gefällt und der amorphe, weisse Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet.

Das Bleisalz der Anisylphosphinsäure ist ein feines, weisses Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure unlöslich, löslich in verdünnter Salzsäure ist.

0,1695 g Substanz gaben 0,0874 g $PbSO_4$;
entsprechend 0,05969 g Pb oder 35,22 % Pb.

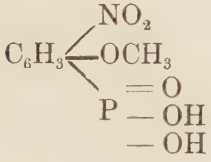
Berechnet für die Formel



Gefunden:

Pb 35,63 %. 35,22 %.

Nitroanisylphosphinsäure.



Die Nitroverbindung der Anisylphosphinsäure wird leicht durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Anisylphosphinsäure erhalten. Letztere wurde fein zerrieben und langsam in konzentrirte, rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei sie sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher auflöste. Diese Lösung erwärmte ich kurze Zeit auf dem Wasserbade, goss sie dann in Wasser, verdampfte zur Trockne und erwärmte noch so lange auf dem Wasserbade, bis alle Salpetersäure verjagt war. Es hinterblieb dann die Nitrosäure, welche ich aus Alkohol umkrystallisirte.

Die Nitroanisylphosphinsäure bildet kleine filzige, farblose Nadeln, welche, im Reagenzrohr erhitzt, plötzlich verpuffen unter Verbreitung eines Geruches nach Nitrobenzol. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether löslich; in Wasser löst sie sich mit goldgelber Farbe auf. Bei 187° schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,3240 g Substanz lieferten 18 ccm N bei 22° und 768 mm Druck.
entsprechend 0,020601 g N oder 6.35 % N.

Berechnet für die Formel $C_6H_3OCH_3NO_2PO_3H_2$:		Gefunden:
N	6,01 %.	6,35 %.

Salze der Nitroanisylphosphinsäure.

Saures nitroanisylphosphinsaures Baryum.

$(C_6H_3OCH_3NO_2PO_3H)_2Ba + 3\,H_2O$.

In Wasser suspendirter kohlensaurer Baryt wurde mit einer wässerigen Lösung der Nitroanisylphosphinsäure geschüttelt, wobei ein Entweichen von Kohlensäure wahrzunehmen war. Nach dem Abfiltriren wurde auf dem Wasserbade etwas eingeengt und langsam im Exsikkator verdunsten gelassen, wobei das saure Salz nun langsam auskrystallisirte.

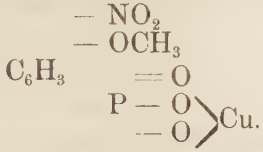
Es bildet kleine, gelbe, rhombische Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind.

0,1872 g Salz verloren, bei 115° getrocknet, 0,0152 g Wasser;
entsprechend 8,12 % H_2O.

0,1820 g Substanz gaben 0,0654 g $BaSO_4$;
entsprechend 0,03846 g Ba oder 21,14 % Ba.

Berechnet für die Formel $(C_6H_3NO_2OCH_3PO_3H)_2Ba + 3\,H_2O$:		Gefunden:
H_2O	8,24 %.	8,12 %.
Ba	20,92 %.	21,14 %.

Nitroanisylphosphinsaures Kupfer.



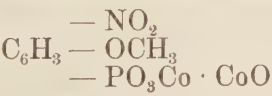
Eine mit Kalilauge neutralisirte Nitroanisylphosphinsäurelösung wurde mit einer schwefelsauren Kupferlösung, welche zuvor, um sie von anhängender Schwefelsäure zu befreien, mit basischem, kohlensaurem Kupfercarbonat einige Zeit digerirt war, gefällt. Es fiel ein grünlich blaues Pulver aus, welches gesammelt und getrocknet wurde.

Das nitroanisylphosphinsaure Kupfer stellt ein grünlich blaues, amorphes Pulver dar, welches in Wasser unlöslich, in salzsäurehaltigem Wasser löslich ist.

0,3320 g Substanz gaben 0,0900 g Cu_2S;
entsprechend 0,07182 g Cu oder 21,63 % Cu.

Berechnet für die Formel $C_6H_3NO_2OCH_3PO_3Cu$:		Gefunden:
Cu	21,43 %.	21,63 %.

Basisches nitroanisylphosphinsaures Kobalt.



Salpetersaures Kobalt wurde in der Kälte mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und abgesaugt, sodann noch feucht mit soviel gelöster Nitroanisylphosphinsäure zusammengebracht, bis die überstehende, durch freie Säure gelb gefärbte Flüssigkeit sich nicht mehr entfärbte, also ein Ueberschuss an Säure vorhanden war. Der

Niederschlag wurde abgewaschen, gesammelt und getrocknet.

Das basische nitroanisylphosphinsaure Kobalt stellt ein amorphes, rothbraunes Pulver dar, welches in Wasser unlöslich, aber löslich in verdünnter Salzsäure ist.

0,1844 g Substanz gaben 0,0602 g Co;
entsprechend 32,62 % Co.

Berechnet für die Formel $C_6H_3NO_2OCH_3PO_3Co \cdot CoO$:	Gefunden:
Co 32,33 %.	32,62 %.

Anisyldiäthylphosphin.

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\P(C_2H_5)_2\end{cases}.$$

Die Darstellung desselben geschah entsprechend der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\PCl_2\end{cases} + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\P(C_2H_5)_2\end{cases} + ZnCl_2.$$

In einen mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehenen Erlenmeyer'schen Kolben mündete einerseits ein Rückflusskühler, andererseits das Zuleitungsrohr für trockene Kohlensäure, sowie das Rohr eines Scheidetrichters. Nachdem der ganze Apparat vollständig mit Kohlensäure gefüllt war, brachte ich in den Erlenmeyer'schen Kolben 10 g Zinkäthyl, mit 50 g wasserfreiem Aether verdünnt, in den Scheidetrichter 15 g Chlorphosphin, ebenfalls mit absolutem Aether verdünnt. Das Anisylchlorphosphin wurde nun unter Vermeidung des Erwärmens langsam zu dem beständig in Ueberschuss befindlichen Zinkäthyl tropfen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion hatte sich am Boden des Kolbens eine dicke, klare Flüssigkeit angesammelt,

der überstehende Aether war anfangs trübe, klärte sich aber nach einigem Stehen. Der Aether wurde abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und Alkali zersetzt, wobei das freiwerdende Phosphin sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelte; die ersten Operationen geschahen in einer Kohlensäureatmosphäre, die Zersetzung mit Alkali dagegen in einer Wasserstoffatmosphäre.

Das Phosphin wurde mit Aether vollkommen ausgeschüttelt, die ätherische Lösung einige Tage über geschmolzenem kohlensauren Kali getrocknet und nach Entfernung des Aethers das Phosphin mehrere Male im Vakuum fraktionirt.

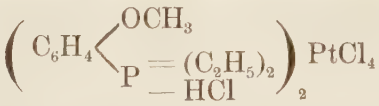
Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet das Anisyldiäthylphosphin bei 266—267 °, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung, indem eine schwarze, zähe Masse hinterbleibt. Es bildet eine stark lichtbrechende, klare, hellgelbe Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,9978 bei 18 ° C., bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, besitzt einen durchdringenden, lange anhaftenden, widerlichen Geruch.

Die Elementaranalyse ergab:

0,3050 g Substanz lieferten 0,7522 g CO_2 und 0,2425 g H_2O;
entsprechend 0,205125 g C und 0,026942 g H
oder 67,26 % C und 8,83 % H.

Berechnet für die Formel $C_6H_4\langle^{OCH_3}_{P(C_2H_5)_2}$		Gefunden:
C	67,35 %.	67,26 %.
H	8,67 %.	8,83 %.

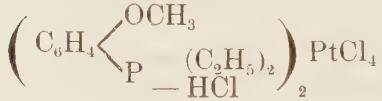
Salzsaures Anisyldiäthylphosphinplatinchlorid.



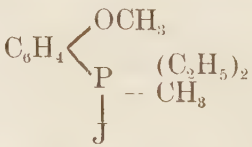
Anisyldiäthylphosphin löst sich nicht in konzentrirter Salzsäure, versetzt man jedoch mit überschüssigem Platinchlorid, so entsteht langsam eine klare Lösung, welche beim Verdunsten im Exsikkator Krystalle ausscheidet. Diese wurden in Aether gelöst und mit absolutem Alkohol gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und darauf aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt.

Das Salz bildet hellgelbe säulenförmige Krystalle, welche in Wasser und in Alkohol unlöslich, in Aether löslich sind. Es schmilzt bei 103 °.

0,1404 g Substanz gaben 0,0348 g Pt oder 24,78 % Pt.

Berechnet für die Formel		Gefunden:
		
Pt	24,27 %.	24,78 %.

Anisyldiäthylmethylphosphoniumjodid.



Anisyldiäthylphosphin wurde in wasserfreiem Aether gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl versetzt, wodurch die Flüssigkeit sich trübte; nach einigem Stehen jedoch klärte sie sich wieder. An

dem Boden des Gefässes sammelte sich eine klare, dicke Flüssigkeit an, welche nach mehreren Tagen zu krystallisiren begann. Die entstandenen Krystalle wurden gesammelt, durch Abwaschen mit Aether vom überschüssigen Jodmethyl befreit und getrocknet.

Das Anisyldiäthylmethylphosphoniumjodid bildet lange farblose Nadeln, welche durch strahlige Anordnung einen kompakten Krystallkuchen bilden. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Es schmilzt bei 91 °.

Eine Jodbestimmung ergab:

0,1825 g Substanz lieferten 0,1277 g AgJ;
entsprechend 0,068997 g J oder 37,81 % J.

Berechnet für die Formel		Gefunden:
$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ P(C_2H_5)_2 \cdot CH_3J \end{cases}$		
J	37,57 %.	37,81 %.

Anisyltriäthylphosphoniumjodid.

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ P(C_2H_5)_3 \\ J \end{cases}$$

Dieses Salz stellte ich auf dieselbe Weise unter Anwendung von Jodäthyl dar, wie vorhergehendes aus Jodmethyl.

Es bildet ebenfalls lange farblose Nadeln, welche in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind; sie schmelzen bei 65 °.

Eine Jodbestimmung ergab:

0,2980 g Substanz lieferten 0,2013 g AgJ;
entsprechend 0,108764 g J oder 36,49 % J.

Berechnet für die Formel		Gefunden:
$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ P(C_2H_5)_3 \\ J \end{cases}$		
J	36,07 %.	36,49 %.

Platindoppelsalz
des Anisyldiäthylmethylphosphoniumchlorids.

$$\left(C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\P(C_2H_5)_2CH_3Cl\end{matrix}\right)_2PtCl_4.$$

Anisyldiäthylmethylphosphoniumjodid wurde in wenig Wasser gelöst und durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber in das entsprechende Chlorid übergeführt, das Filtrat mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und überschüssiges Platinchlorid hinzugefügt. Beim Verdunsten der Flüssigkeit im Exsikkator krystallisirte das Platindoppelsalz aus und wurde durch Waschen mit absolutem Alkohol rein erhalten.

Das Doppelsalz bildet schöne bräunliche prismatische Krystalle, welche in Wasser löslich sind, unlöslich in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 142 °.

Eine Platinbestimmung ergab:

0,1332 g Substanz lieferten 0,0315 g Pt;
entsprechend 23,64 % Pt.

Berechnet für die Formel $\left(C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\P(C_2H_5)_2CH_3Cl\end{matrix}\right)_2PtCl_4.$		Gefunden:
Pt	23,72 %.	23,64 %.

Platindoppelsalz
des Anisyltriäthylphosphoniumchlorids.

$$\left(C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\P\quad(C_2H_5)_3\\Cl\end{matrix}\right)_2PtCl_4.$$

Dieses Salz wurde analog dem vorhergehenden Platindoppelsalz erhalten; dasselbe bildet schöne hellbräunliche Krystalle, welche in Wasser löslich, in Alkohol und Aether nicht löslich sind und bei 148 ° zu einer hellgelben, klaren Flüssigkeit schmelzen.

B.

Einige Derivate des α- und β-Naphtol-o-Chlorphosphins.

Säuren des α-Naphtols.

α-naphtolphosphorige Säure.

$$\alpha C_{10}H_7OP\begin{matrix}OH\\O\\|\\H\end{matrix}$$

α-Naphtol-o-Chlorphosphin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge kalten Wassers übergossen uud zur Verminderung der Reaktionswärme vermittelst einer Kältemischung abgekühlt. Die Reaktion trat nach einiger Zeit langsam ein; nach mehreren Stunden war die ganze Masse zu einem festen, weissen, krystallinischen Körper erstarrt. Derselbe wurde zerkleinert, im evakuirten Exsikkator neben Schwefelsäure vollständig ausgetrocknet und zerrieben.

Die α-naphtolphosphorige Säure stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar, welches in wasserfreiem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist; aus letzterem scheidet sie sich krystallinisch ab. In Eisessig ist sie unter baldiger Zersetzung löslich, in wasserfreiem Petroläther unlöslich.

Die Säure schmilzt bei 82° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, erstarrt aber schon bei etwas niederer Temperatur zu einer festen farblosen Masse.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2984 g Substanz lieferten 0,6324 g CO_2 und 1293 g H_2O;

entsprechend 0,17246 g C und 0,014365 g H

oder 57,79 % C und 4,81 % H.

Die Phosphorbestimmung ergab:

0,3516 g Substanz lieferten 0,1965 g $P_2O_7Mg_2$;
entsprechend 0,054925 g P oder 15,19 % P.

Berechnet für die Formel: $\alpha C_{10}H_7OPHO(OH)$:		Gefunden:
C	57,69 %.	57,79 %.
H	4,33 %.	4,81 %.
O	23,08 %.	
P	14,90 %.	15,19 %.

Trocken aufbewahrt hält die Säure sich unverändert, bei Zutritt von Feuchtigkeit zersetzt sie sich. Mit Wasser setzt sie sich nach folgender Gleichung um:

$$C_{10}H_7OPO_2H_2 + H_2O = C_{10}H_7OH + PO_3H_3.$$

Zum Beweise dieser Zersetzung wurde die Säure mit Wasser geschüttelt und sodann erwärmt, wodurch alles in Lösung ging. Nach dem Erkalten krystallisirte das α-Naphtol in kleinen dünnen Blättchen aus, welche abfiltrirt und getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 94°. Die wässrige Lösung dieses α-Naphtols gab mit Eisenchlorid den charakteristischen violetten Niederschlag von Dinaphtol.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,3690 g Substanz lieferten 1,1193 g CO_2 und 0,1710 g H_2O;
entsprechend 0,3256 g C und 0,018998 g H
oder 82,72 % C und 5,15 % H.

Berechnet für die Formel $\alpha C_{10}H_7OH$:		Gefunden:
C	83,33 %.	82,72 %.
H	5,56 %.	5,15 %.

Das Filtrat, welches die phosphorige Säure enthielt, reduzirte Sublimatlösung und gab, nach dem Oxydiren mit Salpetersäure, mit Molybdän-

lösung die Phosphorsäurereaktion. Auch in alkalischer Lösung ist die α-naphtolphosphorige Säure unbeständig, was schon in der verdünnten alkalischen Lösung an der violetten Fluorescenz beim auffallenden Lichte erkenntlich ist, welche auch dem reinen α-Naphtol in alkalischer Lösung zukommt.

Phenylhydrazinsalz der α-naphtolphosphorigen Säure.

$$\alpha C_{10}H_7OP \begin{matrix} -OHH_2NHNC_6H_5 \\ O \end{matrix}$$
$$\quad\;\; | \quad\;\; H$$

Die Darstellung des Salzes wurde wie folgt versucht. Die berechneten Mengen Säure und Phenylhydrazin wurden in wasserfreiem Aether gelöst und gemischt, wobei sich sofort ein Phenylhydrazinsalz als dicker weisser Niederschlag abschied. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit etwas wasserfreiem Aether abgewaschen und im Exsikkator durch Evakuiren getrocknet. Wie jedoch eine Stickstoffbestimmung ergab, war durch dem Phenylhydrazin anhängendes Wasser Zersetzung eingetreten und hatte sich das Phenylhydrazinsalz der phosphorigen Säure gebildet.

0,2438 g Substanz gaben 40 ccm N bei 24° C. und 770 mm Druck;
entsprechend 0,04544 g N oder 18,64 % N.

Berechnet für die Formel $PHO(OHH_2NHNC_6H_5)_2$:		Gefunden:
N	19,27 %.	18,64 %.

Der Schmelzpunkt dieses Salzes lag zwischen 118—120°, derjenige für ein reines Salz liegt bei 121°.

Der Zersetzung liegt die Gleichung zu Grunde:

$$C_{10}H_7OP \begin{matrix} OHH_2NHNC_6H_5 \\ HO \end{matrix} + H_2O + C_6H_5NHNH_2 =$$
$$C_{10}H_7OH + PHO(OHH_2NHNC_6H_5)_2.$$

Bei einem neuen Versuche wurde der zum Abwaschen gebrauchte Aether verdunstet. Der Rückstand, welcher noch etwas Phenylhydrazin enthielt, gab, von diesem befreit, α-Naphtol, welches bei 94° schmolz und die Reaktion des Naphtols zeigte.

Aus diesem Grunde wurde folgender Weg eingeschlagen: Das anzuwendende Phenylhydrazin wurde über Aetzkali getrocknet und fraktionirt, sodann die berechneten und genau abgewogenen Mengen Phenylhydrazin und α-naphtolphosphorige Säure trocken mit einander verrieben. Hierbei wurde die Masse zuerst dickflüssig, erstarrte jedoch nach einigem Stehen im Exsikkator zu einer festen Masse, die zu einem farblosen, trocknen Pulver zerrieben werden konnte. Dieses ergab sich als das gesuchte α-naphtolphosphorige Phenylhydrazin. Dasselbe bildet ein weisses trocknes Pulver, welches bei 83° schmilzt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,3525 g Substanz lieferten 28 ccm N bei 20° C. und 756 mm Druck;

entsprechend 0,031919 g N oder 9,03 % N.

Berechnet für die Formel		Gefunden:
$C_{10}H_7OP\begin{matrix}-OHH_2NHNC_6H_5\\=O\\|\\H\end{matrix}$		
N	8,86 %.	9,03 %.

Mono-α-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin.

$C_{10}H_7OPOCl_2$.

In dem Verhältniss von einem Molekül Naphtol auf ein Molekül Phosphoroxychlorid übergoss ich in einem Rundkolben 50 g α-Naphtol mit 53 g Phosphoroxychlorid und erwärmte gelinde an einem mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflusskühler.

Das Naphtol löste sich alsdann bald auf, worauf die Salzsäureentwickelung lebhaft begann. Nach 20stündigem Erhitzen wurde erkalten gelassen und der farblose Kolbeninhalt der Destillation unterworfen. Hierbei ging zuerst noch ziemlich viel unverändertes Phosphoroxychlorid über; bei 200 ° hörte die Destillation auf. Als zweite Fraktion erhielt ich ein unter 20 mm Druck zwischen 198 –202 ° siedendes farbloses Produkt, welches das Mono-α-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin darstellte; zurück blieb eine dicke, zähe, braune Masse.

Das Mono-α-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin wurde bei gewöhnlichem Drucke im Kohlensäurestrome nochmals destillirt, wobei es constant zwischen 325 bis 327 ° überging. Dasselbe stellt eine etwas dicke, klare, farblose Flüssigkeit dar, welche selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. An feuchter Luft entwickelt es Salzsäuredämpfe, mit Wasser zersetzt es sich langsam unter mässigem Erwärmen. Mit Alkohol dagegen zersetzt es sich lebhafter. In absolutem Aether ist dasselbe ohne Zersetzung löslich. Es besitzt das specifische Gewicht 1,0889.

Eine Chlorbestimmung ergab:
0,9435 g Substanz lieferten 1,0240 g AgCl;
entsprechend 0,253224 g Cl oder 26,84 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_7OPOCl_2$:		Gefunden:
Cl	27,13 %.	26,84 %.

Der bei der Destillation des Mono-α-Naphtoloxy-o-Chlorphosphins behaltene Rückstand enthielt neben wenig Di-α-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin als Hauptbestandtheil den neutralen phosphorsauren α-Naphtolester. Ein Theil des Rückstandes wurde mit Alkohol zersetzt und lieferte den weiter unten beschriebenen di-α-naphtolphosphorsauren Aethyl-

ester. Ein anderer Theil wurde mit Kalilauge behandelt, wobei das Di-α-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin in Lösung ging und der neutrale phosphorsaure α-Naphtolester ungelöst blieb. Derselbe wurde mit verdünnter Salzsäure und Wasser abgewaschen, wodurch er so fest und spröde wurde, dass er zu einem Pulver verrieben werden konnte. Dieses wurde nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt.

Der neutrale phosphorsaure α-Naphtolester $(C_{10}H_7O)_3PO$ krystallisirt in kleinen, dünnen Blättchen und schmilzt bei 145°; er ist in Wasser, Alkali und verdünnter Salzsäure unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Er stellt also den von Heim[1]) bereits näher untersuchten Ester dar.

Die oben erhaltene klare, hellbraune alkalische Lösung des Di-α-Naphtoloxy-o-Chlorphosphins wurde mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Nach einigem Stehen krystallisirte eine Substanz in kleinen dünnen Blättchen aus, welche gesammelt und getrocknet wurde. Es war zu erwarten, dass dieselbe die Di-α-Naphtolphosphorsäure war, wie aber der Schmelzpunkt und eine Elementaranalyse bewiesen, lag reines α-Naphtol vor, welches durch eingetretene Zersetzung sich gebildet hatte. Schmelzpunkt 94°.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1670 g Substanz lieferten 0,5084 g CO_2 und 0,0866 g H_2O;
entsprechend 83,02 % C und 5,76 % H.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_7OH$:		Gefunden:
C	83,33 %.	83,02 %.
H	5,56 %.	5,76 %.

[1]) Berichte 16, 1769.

Mono-α-Naphtolphosphorsäure.

$$C_{10}H_7O - P \begin{matrix} = O \\ - OH \\ - OH \end{matrix}$$

Mono-α-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin wurde mit kaltem Wasser übergossen und einige Zeit sich selbst überlassen. Die Zersetzung trat allmählich unter gelindem Erwärmen ein. Die Säure schied sich als farblose, feste krystallinische Masse aus; sie wurde mit kaltem Wasser abgewaschen, im evakuirten Exsikkator getrocknet und zerrieben.

Die Mono-α-Naphtolphosphorsäure stellt ein farbloses krystallinisches Pulver dar, welches in kaltem Wasser, Aether und Benzol unlöslich ist, löslich in warmem Wasser und Alkohol. Dieselbe schmilzt bei 142° zu einer klaren, bräunlichen Flüssigkeit, welche einige Grade tiefer wieder erstarrt.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,3622 g Substanz lieferten 0,7092 g CO_2 und 0,1376 g H_2O;

entsprechend 0,1934 g C und 0,015287 g H

oder 53,40 % C und 4,22 % H.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_7O - PO_3H_2$:		Gefunden:
C	53,57 %.	53,40 %.
H	4,02 %.	4,22 %.

Wird die Säure einige Zeit mit Wasser gekocht, so zersetzt sie sich in Naphtol und Phosphorsäure:

$$C_{10}H_7O - PO_3H_2 + H_2O = C_{10}H_7OH + PO_4H_3.$$

Die noch heisse Lösung liess bei diesem Versuch beim Erkalten dünne längliche Blättchen auskrystallisiren. Dieselben, gesammelt und getrocknet, schmolzen bei 94° und gaben die Reaktion des Naphtols. Das Filtrat dieser Krystalle gab mit Molybdänlösung die Phosphorsäurereaktion.

Dieselbe Zersetzung in Naphtol und Phosphorsäure trat auch beim Kochen der wässrigen salzsauren Lösung der Säure ein.

In alkalischer Lösung ist die Säure beständig; wird sie mit wässrigem Alkali einige Zeit gekocht und die Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure angesäuert, so scheidet sich eine weisse amorphe Masse aus. Wird diese mit Aether ausgeschüttelt, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine farblose, pulverige Substanz zurück, welche, wie die Gegenwart des Phosphors und der Schmelzpunkt 141 142° beweisen, die unzersetzte Säure ist.

Neutrales Phenylhydrazinsalz der Mono-α-Naphtolphosphorsäure.

$$C_{10}H_7OP \begin{matrix} O \\ -OHH_2NHNC_6H_5 \\ -OHH_2NHNC_6H_5 \end{matrix}$$

2 g der Säure wurden in warmem Wasser gelöst und hierzu die berechnete Menge Phenylhydrazin 1,92 g gegeben; es schied sich sofort das Salz als weisse, feste, nicht krystallinisch aussehende Masse ab. Dieselbe wurde mit Alkohol, dann mit Aether abgewaschen und im evakuirten Exsikkator ausgetrocknet.

Das neutrale Salz stellt ein farbloses, trockenes Pulver dar, welches bei 147 -148° schmilzt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2895 g Substanz lieferten 32,8 ccm N bei 24° und 757 mm Druck;

entsprechend 0,036614 g N oder 12,65 % N.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_7OPO(OHH_2NHNC_6H_5)_2$:	Gefunden:
N 12,73 %.	12,65 %.

Saures Phenylhydrazinsalz der Mono-α-Naphtolphosphorsäure.

$$C_{10}H_7OP \begin{matrix} = O \\ - OH \\ - OHH_2NHNC_6H_5 \end{matrix}$$

1 g des neutralen Salzes löste ich in warmem Wasser, ebenso 0,476 g der Mono-α-Naphtolphosphorsäure. Beide Lösungen zusammengegossen und filtrirt, liessen nach dem Erkalten das saure Salz in dünnen Blättchen auskrystallisiren. Dasselbe wurde gesammelt, mit Alkohol, dann mit Aether abgewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Das saure Salz stellt dünne, farblose Blättchen dar, welche bei 188° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:
0,2534 g Substanz lieferten 19 ccm N bei 19° und 755 mm Druck;
entsprechend 0,021625 g N oder 8,56 % N.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_7OPOOH(OHH_2NHNC_6H_5)$	Gefunden:
N 8,45 %.	8,56 %.

Säuren des β-Naphtols.

β-naphtolphosphorige Säure.

$$\beta C_{10}H_7OP \begin{matrix} - OH \\ = O \\ | \\ H \end{matrix}$$

Durch Zersetzung des β-Naphtol-o-Chlorphosphins mit etwas mehr als der berechneten Menge kalten Wassers erhielt ich bei gutem Abkühlen die

β-naphtolphosphorige Säure nach mehreren Stunden als eine feste, röthlichweisse, krystallinische Masse, welche im evakuirten Exsikkator neben Schwefelsäure einige Tage getrocknet wurde.

So dargestellt, bildet die genannte Säure ein röthlichweisses, krystallinisches Pulver, welches in wasserfreiem Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff unzersetzt löslich, in wasserfreiem Petroläther unlöslich ist. Sie schmilzt bei 111° zu einer hellrothen, klaren Flüssigkeit, welche bei 105° zu einer festen, rosarothen Masse erstarrt.

Durch Wasser wird die Säure schon in der Kälte zersetzt, es tritt sogar die Zersetzung in β-Naphtol und phosphorige Säure beim Liegen der Säure an feuchter Luft ein. Eine Probe der Säure wurde mit Wasser geschüttelt, erwärmt und filtrirt; nach dem Erkalten krystallisirte das β-Naphtol in dünnen Blättchen aus und schmolz nach dem Trocknen bei 122°; das Filtrat dieser Krystalle gab die Reaktionen der phosphorigen Säure.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,3242 g Substanz lieferten 0,6838 g CO_2 und 0,1305 g H_2O;

entsprechend 0,18747 g C und 0,014498 g H

oder 57,52 % C und 4,47 % H.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,3173 g Substanz lieferten 0,1645 g $P_2O_7Mg_2$;

entsprechend 0,04598 g P oder 14,49 % P.

Berechnet für die Formel $\beta C_{10}H_7OP\begin{matrix}-OH\\=O\\|\\H\end{matrix}$		Gefunden:
C	57,69 %.	57,52 %.
H	4,33 %.	4,47 %.
O	23,08 %.	—
P	14,90 %.	14,49 %.

Phenylhydrazinsalz der β-naphtolphosphorigen Säure.

$$C_{10}H_7OP \begin{matrix} -OHH_2NHNC_6H_5 \\ =O \\ | \\ H \end{matrix}$$

Auch bei dem Versuch, dieses Salz durch Lösen der beiden Substanzen in wasserfreiem Aether darzustellen, trat dieselbe Zersetzung ein wie oben bei dem α-naphtolphosphorigsauren Phenylhydrazinsalz angegeben. Deshalb wurde auch hier folgender Weg eingeschlagen: Die genau abgewogenen und berechneten Mengen, 2,08 g Säure und 1,08 g zuvor über Aetzkali gut getrocknetes und frisch destillirtes Phenylhydrazin wurden ohne Lösungsmittel mit einander verrieben. Die etwas schmierige Masse wurde nach einigem Stehen im Exsikkator fest und konnte zu einem Pulver zerrieben werden.

Das β-naphtolphosphorigsaure Phenylhydrazin stellt ein röthlichweisses, trockenes Pulver dar, welches bei 98 –99 ° schmilzt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,3227 g Substanz lieferten 25 ccm N bei 21 ° C. und 757 mm Druck;

entspricht 0,028333 g N oder 8,78 % N.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_7OP \begin{matrix} -OHH_2NHNC_6H_5 \\ =O \\ \vert \\ H \end{matrix}$		Gefunden:
N	8,85 %.	8,78 %.

Mono-β-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin.

$$\beta C_{10}H_7OPOCl_2.$$

Gleiche Moleküle β-Naphtol und Phosphoroxychlorid wurden in einem Rundkolben am Rückfluss-

kühler 20 Stunden hindurch gelinde erwärmt, sodann im Kohlensäurestrom fraktionirt. Hierbei ging als erste Fraktion eine grössere Menge unverbrauchtes Phosphoroxychlorid über; als zweites Destillat erhielt ich bei 20 mm Druck bei 204 -205° constant übergehendes β-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin. Zurück blieb eine dicke, zähe, braune Masse.

Das β-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin stellt anfangs eine syrupdicke, sehr schwach röthlich durchscheinende Flüssigkeit dar, welche unter 20 mm Druck bei 204 205° siedet und an feuchter Luft Salzsäuredämpfe entwickelt; nach Verlauf eines Tages jedoch erstarrte die Flüssigkeit durch die ganze Masse zu einem strahlig krystallinischen, blassrothen Körper. Derselbe liess sich zu einem feinen Pulver zerreiben, welches in Wasser und Alkohol nicht unzersetzt, in wasserfreiem Aether, Benzol und Chloroform unverändert löslich war. Es schmilzt bei 39° zu einer hellrothen, klaren Flüssigkeit.

Die Chlorbestimmungen ergaben:

I. 0,5336 g Substanz lieferten 0,5967 g AgCl; entsprechend 0,14756 g Cl oder 27,65 % Cl.

II. 0,5034 g Substanz lieferten 0,5608 g AgCl; entsprechend 0,13868 g Cl oder 27,54 % Cl.

Berechnet für die Formel $\beta C_{10}H_7OPOCl_2$:	Gefunden: I.	II.
Cl 27,13 %.	27,65 %.	27,54 %.

Der bei der Destillation des Mono-β-Naphtoloxy-o-Chlorphosphins hinterbleibende Rückstand löste sich nach einigem Erwärmen vollständig in verdünnter Kalilauge auf, mithin enthielt er keinen neutralen phosphorsauren β-Naphtolester, sondern nur Di-β-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin. Die hieraus abgeschiedene Di-β-Naphtolphosphorsäure wird weiter unten beschrieben.

Mono-β-Naphtolphosphorsäure.

$$\beta C_{10}H_7OP \begin{matrix} =O \\ -O \\ -OH \end{matrix}$$

Mono-β-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin, mit Wasser übergossen, löste sich langsam unter Erwärmen und Salzsäureentwickelung auf; nach dem Erkalten schied sich die Mono-β-Naphtolphosphorsäure als eine feste, krystallinische Masse ab. Dieselbe wurde zerrieben, mit kaltem Wasser etwas abgewaschen und im Exsikkator getrocknet.

So bereitet, stellt diese Säure ein etwas röthliches, krystallinisches Pulver dar, welches in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser jedoch leichter löslich ist. In Benzol ist die Säure unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Sie schmilzt bei 167° zu einer klaren, etwas röthlichen Flüssigkeit.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2966 g Substanz lieferten 0,5825 g CO_2 und 0.1158 g H_2O;
entsprechend 0,15885 g C und 0,012865 g H
oder 53,55 % C und 4,34 % H.

Berechnet für die Formel $\beta C_{10}H_7OP \begin{matrix} =O \\ -OH \\ -OH \end{matrix}$		Gefunden:
C	53,57 %.	53,55 %.
H	4,02 %.	4,34 %.

Diese Säure zeigt mit Wasser dieselbe Zersetzbarkeit, wie die entsprechende Mono-α-Naphtolphosphorsäure. Wird sie mit Wasser einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt, so geht sie vollständig in Lösung. Diese Lösung lässt nach dem Erkalten

eine Substanz in dünnen, schmalen Blättchen auskrystallisiren; dieselben wurden gesammelt und getrocknet. Danach zeigten sie einen Schmelzpunkt von 122°, welcher mit dem des β-Naphtols übereinstimmt. Es geht hieraus schon hervor, dass die Säure sich durch Kochen mit Wasser in Naphtol und Phosphorsäure zersetzt hat. Dieses β-Naphtol löst sich auch in Aether, während die trockne Säure in Aether unlöslich ist[1]). Das Filtrat gab mit molybdänsaurem Ammonium die Phosphorsäurereaktion.

Dieselbe Zersetzung in Naphtol und Phosphorsäure tritt auch ein, wenn die Säure mit salzsäurehaltigem Wasser einige Zeit gekocht wird. Wird dagegen die Säure in alkalischer Lösung gekocht, so ist sie beständig. Die zwei Stunden lang gekochte alkalische Lösung wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt, wodurch sich eine farblose, feste Masse ausschied. Dieselbe konnte durch Ausschütteln mit Aether und darauf folgendes Verdunstenlassen des Aethers gewonnen werden. Sie zeigte nun denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften obiger Mono-β-Naphtolphosphorsäure.

Neutrales Phenylhydrazinsalz der Mono-β-Naphtolphosphorsäure.

$$\beta C_{10}H_7OP\begin{matrix}=O\\-(OHH_2NHNC_6H_5)_2\end{matrix}.$$

2 g Säure löste ich in warmem Wasser und setzte hierzu die berechnete Menge 1,92 g Phenylhydrazin; es schied sich sofort das Salz als feste Masse aus;

[1]) Dieselbe wird jedoch mit Wasser und Aether geschüttelt von letzterem aufgenommen, wie dies auch bei andern ähnlichen Verbindungen (z. B. der Phenylarsinsäure) vorkommt.

dieselbe wurde zerrieben, dann mit Alkohol und Aether abgewaschen und im evakuirten Exsikkator getrocknet.

Das neutrale Phenylhydrazinsalz stellt ein hellröthliches, feines Pulver dar, welches in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und Aether unlöslich, in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Es schmilzt bei 168°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1744 g Substanz lieferten 19,6 ccm N bei 18° und 756 mm Druck;
entsprechend 0,02251 g N oder 12,91 % N.

Berechnet für die Formel		Gefunden:
$\beta C_{10}H_7OP \begin{matrix} = O \\ - (OHH_2NHNC_6H_5)_2 \end{matrix}$		
N	12,73 %.	12,91 %.

Saures Phenylhydrazinsalz der Mono-β-Naphtolphosphorsäure.

$$\beta C_{10}H_7OP \begin{matrix} = O \\ - OH \\ - OHH_2NHNC_6H_5. \end{matrix}$$

Die berechneten Mengen neutralen Salzes und Säure wurden zusammen in heissem Alkohol gelöst und die Lösung filtrirt. Beim Erkalten schied sich das saure Salz in dünnen Krystallblättchen aus. Dieselben wurden gesammelt, mit Aether abgewaschen und getrocknet. Das Salz bildet nahezu farblose, dünne Blättchen; es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Dasselbe schmilzt bei 180°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2582 g Substanz lieferten 19,5 ccm N bei 20° C. und 758 mm Druck;
entsprechend 0,02224 g N oder 8,61 % N.

Berechnet für die Formel		Gefunden:
	$=O$	
$\beta C_{10}H_7OP$	$-OH$	
	$-OHH_2NHNC_6H_5$	
N	8,43 %.	8,61 %.

Di-β-Naphtolphosphorsäure.

$$\beta\begin{matrix} C_{10}H_7O \\ C_{10}H_7O \end{matrix} P\begin{matrix} =O \\ -OH \end{matrix}$$

Der bei der Destillation des Mono-β-Naphtoloxy-o-Chlorphosphins erhaltene Rückstand löste sich bei längerem Kochen mit verdünntem Alkali vollständig und klar auf; er enthielt also nur Di-β-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin $(\beta C_{10}H_7O)_2POCl$. Die klare, alkalische Lösung schied, nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure übersättigt, ein farbloses, körniges Pulver aus, welches abfiltrirt, mit Wasser abgewaschen und getrocknet wurde. Die so gewonnene Säure ist in Wasser, Aether und Petroläther nicht löslich, wohl aber in Alkohol und in Benzol. Sie schmilzt bei 142° zu einer etwas bräunlich gefärbten, klaren Flüssigkeit.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,3068 g Substanz lieferten 0,7616 g CO_2 und 0,1173 g H_2O;

entsprechend 0,20777 g C und 0,013032 g H

oder 67,70 % C und 4,25 % H.

Gegen Wasser ist die Di-β-Naphtolphosphorsäure beständiger als die entsprechende Mono-β-Naphtolphosphorsäure. Wird jene mit Wasser am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, so löst sich nur ein sehr geringer Theil auf; der weitaus grösste Theil wird krystallinisch und bleibt ungelöst. Die Krystalle wurden gesammelt und getrocknet, sie zeigten wieder denselben Schmelzpunkt bei 142°;

eine nochmalige Verbrennung ergab Zahlen, welche mit den verlangten bedeutend besser übereinstimmen.

0,2842 g Substanz lieferten 0,7120 g CO_2 und 0,1108 g H_2O;
entsprechend 0,19417 g C und 0,01251 g H
oder 68,32 % C und 4,33 % H.

Berechnet für die Formel		Gefunden:
$\beta\begin{matrix}C_{10}H_7O\\C_{10}H_7O\end{matrix}P\begin{matrix}O\\-OH\end{matrix}$		
C	68,57 %.	68,32 %.
H	4,29 %.	4,33 %.

Phenylhydrazinsalz der Di-β-Naphtolphosphorsäure.

$$\beta\begin{matrix}C_{10}H_7O\\C_{10}H_7O\end{matrix}P\begin{matrix}=O\\-OHH_2NHNC_6H_5\end{matrix}$$

2 g Di-β-Naphtolphosphorsäure wurden in heissem Alkohol gelöst, 0,618 g Phenylhydrazin hinzugefügt und filtrirt. Nach dem Erkalten schied sich das Salz in Krystallen aus. Dieselben wurden gesammelt, mit Aether abgewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Das di-β-naphtolphosphorsaure Phenylhydrazin bildet lange, dünne Krystallblättchen, welche in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind. Sie schmelzen bei 183° zu einer klaren, bräunlichen Flüssigkeit.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2075 g Substanz lieferten 11,6 ccm N bei 19,5° und 755 mm Druck;
entsprechend 0,01328 g N oder 6,36 % N.

Berechnet für die Formel $(3C_{10}H_7O)_2POOHH_2NHNC_6H_5$:		Gefunden:
N	6,12 %.	6,36 %.

Aethylester der α- und β-Naphtolphosphorsäure.

Aethylester der Mono-α-Naphtolphosphorsäure.

$$\alpha C_{10}H_7OP \begin{matrix} = O \\ - OC_2H_5 \\ - OC_2H_5 \end{matrix}$$

Wird das Mono-α-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin mit Alkohol übergossen, so entsteht unter bedeutender Erwärmung eine stürmische Zersetzung. Nach Beendigung derselben wurde durch Zusatz von Wasser eine dicke ölige Flüssigkeit am Boden des Gefässes abgeschieden; dieselbe trennte ich im Scheidetrichter und trocknete sie im evacuirten Exsikkator über Schwefelsäure. Anfangs ist dieser Ester trübe, wird aber beim Trocknen vollständig klar und sehr wenig gelblich. Er ist in Wasser und in Sodalösung unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Beim Destilliren zersetzt sich derselbe; bei einem diesbezüglichen Versuche gingen unter 20 mm Druck bei 189° einige Tropfen über, sodann trat plötzlich Verkohlung der ganzen Masse ein und im Röhrchen des Destillationskolbens schied sich ein Wenig eines festen weissen Körpers ab. Der Ester hat bei 18° das specifische Gewicht 1,0446, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,2050 g Substanz lieferten 0,4490 g CO_2 und 0,1078 g H_2O;

entsprechend 0,12244 g C und 0,011976 g H

oder 59,73 % C und 5,84 % H.

Berechnet für die Formel $\alpha C_{10}H_7OPO(OC_2H_5)_2$:		Gefunden:
C	60,00 %.	59,73 %.
H	6,07 %.	5,84 %.

Aethylester der Di-α-Naphtolphosphorsäure.

$$\alpha\begin{matrix} C_{10}H_7O \\ C_{10}H_7O \end{matrix} P \begin{matrix} = O \\ - OC_2H_5 \end{matrix}$$

Der bei der Destillation des Mono-α-Naphtoloxy-o-Chlorphosphins gebliebene Rückstand war ein Gemisch von Di-α-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin und neutralem phosphorsaurem α-Naphtolester. Dasselbe zersetzte sich mit Alkohol unter bedeutender Erwärmung; es entstand eine klare, braune Lösung. Auf Zusatz von Wasser nun schied sich am Boden des Gefässes ein trübes, braunes Oel ab, während die überstehende Flüssigkeit sich trübte. Das abgeschiedene Oel war der Ester der Di-α-Naphtolphosphorsäure, entstanden nach der Gleichung:

$$(\alpha C_{10}H_7O)_2POCl + C_2H_5OH = (\alpha C_{10}H_7O)_2OPOC_2H_5 + HCl.$$

Die Trübung der überstehenden Flüssigkeit rührte von der Unlöslichkeit des neutralen phosphorsauren Naphtolesters in Wasser her. Der Ester wurde im Scheidetrichter getrennt und im evakuirten Exsikkator getrocknet.

Nach dem Trocknen stellte er eine sehr dicke, zähe, dunkelbraune, aber klare Flüssigkeit vor, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist. Nach längerem Stehen erstarrte der Ester zu dünnen, feinen Krystallblättchen von hellbräunlicher Farbe; der Schmelzpunkt derselben liegt bei 31—32 °.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,5060 g Substanz lieferten 1,2913 g CO_2 und 0,2205 g H_2O;

entsprechend 0,3521 g C und 0,024498 g H

oder 69,60 % C und 4,84 % H.

Berechnet für die Formel $(\alpha C_{10}H_7O)_2POC_2H_5$:		Gefunden:
C	69,84 %.	69,60 %.
H	5,02 %.	4,84 %.

Aethylester der Mono-β-Naphtolphosphorsäure.

$$\beta C_{10}H_7OP \begin{matrix} -O \\ -OC_2H_5 \\ -OC_2H_5 \end{matrix}$$

Mono-β-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin wurde ebenfalls mit Alkohol zersetzt; unter Erwärmen trat eine starke Reaktion ein. Nach Beendigung derselben schied sich auf Zusatz von Wasser eine dicke, ölige, trübe Flüssigkeit am Boden des Gefässes ab. Dieselbe wurde im Scheidetrichter getrennt und im evakuirten Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Der Ester stellt eine klare, wenig hellbräunlich gefärbte, dicke Flüssigkeit dar vom specifischen Gewichte 1,0439 bei 18° C., bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Er ist in Wasser und Sodalösung unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Beim Destilliren zersetzt sich derselbe.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,5126 g Substanz lieferten 1,1212 g CO_2 und 0,2679 g H_2O;
entsprechend 0,30576 g C und 0,029764 g H
oder 59,65 % C und 5,81 % H.

Berechnet für die Formel $\beta C_{10}H_7OPO(OC_2H_5)_2$:		Gefunden:
C	60,00 %.	59,65 %.
H	6,07 %.	5,81 %.

Phenylhydrazinverbindungen.

Zur Darstellung der Hydrazide liess ich auf 1 Molekül Mononaphtoloxy - o - Chlorphosphin 4 Moleküle Phenylhydrazin einwirken, damit die beiden frei werdenden Moleküle Salzsäure an Phenylhydrazin gebunden wurden; es lag der Darstellung mithin folgende Gleichung zu Grunde:

$$C_{10}H_7OP\begin{matrix}=O\\-Cl\\-Cl\end{matrix} + 4\,C_6H_5NHNH_2 = C_{10}H_7OP\begin{matrix}O\\-HNHNC_6H_5\\-HNHNC_6H_5\end{matrix} + 2\,(C_6H_5NHNH_2HCl).$$

Phosphorylmono-α-Naphtolphenylhydrazid.

$$\alpha C_{10}H_7OP\begin{matrix}=O\\-HNHNC_6H_5\\-HNHNC_6H_5\end{matrix}$$

5 g Mono-α-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin löste ich in einem grossen Ueberschusse wasserfreien Aethers, ebenso 8,825 g Phenylhydrazin. Beide Lösungen wurden zusammengegossen und das Ganze einige Zeit stehen gelassen; hierbei schied sich ein dicker, voluminöser Niederschlag ab. Nach einigen Stunden wurde der Niederschlag auf einem Filter schnell abgesaugt und mit wasserfreiem Aether öfter nachgewaschen. Die etwas gefärbte ätherische Lösung wurde im Exsikkator durch Auspumpen verdampft, wobei nur wenig überschüssiges Phenylhydrazin zurückblieb; es hatte also der Aether nichts Wesentliches aufgenommen. Der dicke, farblose Niederschlag wurde durch mässiges Erwärmen auf dem Wasserbade vom anhängenden Aether befreit und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das

ablaufende Wasser frei von Chlor war; auf diese Weise ging alles salzsaure Phenylhydrazin in Lösung, während ein farbloser fester Körper als unlöslich in Wasser zurückblieb. Derselbe wurde im evakuirten Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet, dann zerrieben und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Das Hydrazid krystallisirt in kleinen schuppenförmigen Krystallen, welche in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol löslich sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei 168—169 °.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2964 g Substanz lieferten 36 ccm N bei 20 ° und 762 mm Druck;

entsprechend 0,041279 g N oder 13,93 % N.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,3369 g Substanz lieferten 0,8070 g CO_2 und 0,1514 g H_2O:

entsprechend 0,2201 g C und 0,016821 g H

oder 65,32 % C und 4,99 % H.

Berechnet für die Formel $\alpha C_{10}H_7OPO(HNHNC_6H_5)_2$:		Gefunden:
C	65,35 %.	65,32 %.
H	5,20 %.	4,99 %.
O	7,92 %.	—
P	7,67 %.	—
N	13,86 %.	13,93 %.

Phosphorylmono-β-Naphtolphenylhydrazid.

$$\beta C_{10}H_7OP \begin{matrix} =O \\ -HNHNC_6H_5 \\ -HNHNC_6H_5 \end{matrix}$$

Die berechneten Mengen Mono-β-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin und Phenylhydrazin, in einem Ueberschusse wasserfreien Aethers gelöst, wurden zusammengegossen und das Ganze einige Zeit stehen gelassen;

es schied sich ein farbloser voluminöser Niederschlag ab. Der Aether wurde durch Absaugen von dem weissen Niederschlage getrennt und im Exsikkator verdunstet; er hinterliess nur wenig überschüssiges Phenylhydrazin. Der Niederschlag wurde auf dem Wasserbade getrocknet und mit Wasser so lange ausgewaschen, bis keine Chlorreaktion mehr vorhanden war. Es hinterblieb eine weisse pulverige, in Wasser unlösliche Masse; dieselbe trocknete ich im Exsikkator und krystallisirte sie aus Eisessig um.

Das Hydrazid bildet ein etwas röthliches krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Eisessig löslich ist. Es schmilzt bei 198° zu einer klaren, röthlich bräunlichen Flüssigkeit, welche bei etwas niedriger Temperatur wieder erstarrt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,3280 g Substanz lieferten 40 ccm N bei 21° und 770 mm Druck;
entsprechend 0,04613 g N oder 14,06 % N.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,4242 g Substanz lieferten 1,0129 g CO_2 und 0,2094 g H_2O;
entsprechend 0,27622 g C und 0,023264 g H
oder 65,12 % C und 5,40 % H.

Berechnet für die Formel $\beta C_{10}H_7OPO(HNHNC_6H_5)_2$:		Gefunden:
C	65,35 %.	65,12 %.
H	5,20 %.	5,40 %.
O	7,92 %.	—
P	7,67 %.	—
N	13,86 %.	14,06 %.

Aehnliche Versuche mit den Naphtol-o-Chlorphosphinen, durch welche dem Phosphenylhydrazon

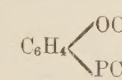
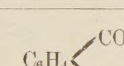
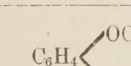
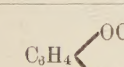
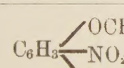
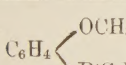
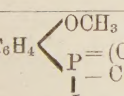
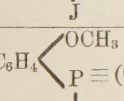
$$C_6H_5P=N\cdot NHC_6H_5$$

entsprechende Körper entstehen konnten, führten zu einem negativen Resultate.

Beide Reagentien, Phenylhydrazin und β-Naphtol-o-Chlorphosphin, in berechneten Mengen, wurden in wasserfreiem Aether gelöst, zusammengegossen und einige Zeit stehen gelassen. Den entstandenen dicken, voluminösen Niederschlag trennte ich durch Absaugen von der ätherischen Lösung. Darauf löste er sich vollends im Wasser; er bestand also nur aus salzsaurem Phenylhydrazin. Der abfiltrirte Aether hinterliess nach dem Verdunsten eine dicke, braune Flüssigkeit, welche im Wasser unlöslich war und auf Zusatz von Salzsäure fest wurde. Diese feste Masse wurde auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol und Aether abgewaschen und getrocknet; sie zeigte einen Schmelzpunkt von 225—230 °. Es folgt hieraus, dass salzsaures Phenylhydrazin vorlag; die eventuell entstandene Verbindung war also durch die Salzsäure unter Bildung von Phenylhydrazin wieder zersetzt worden.

Tabellarische Zusammenstellung.

I. Abkömmlinge des Anisols.

	Formel.	Name.	Spec. Gew.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Druck
1.		Anisylchlorphosphin.	1,0764	—	120—140° oder 245—253°	12—15 mm oder gew. Dr.
2.		Anisylphosphintetrachlorid.	—	35—40°	—	—
3.		Anisylphosphinoxychlorid.	1,384	—	170—180°	12—15 mm
4.		Anisylphosphinoxyd	—	52°	—	—
5.		Nitroanisylphosphinsäure.	—	187°	—	—
6.		Anisyldiäthylphosphin.	0,9988	—	266—267°	gew. Dr
7.		Anisyldiäthylmethylphosphoniumjodid.	—	91°	—	—
8.		Anisyltriäthylphosphoniumjodid.	—	65°	—	—

II. Abkömmlinge des α- und β-Naphtols.

	Formel.	Name.	Spec. Gew.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Druc
9.	$\alpha C_{10}H_7OPCl_2$	α-Naphtol-o-Chlorphosphin.	1,0776	—	174 - 176°	15 m
10.	$\beta C_{10}H_7OPCl_2$	β-Naphtol-o-Chlorphosphin.	1,0781	—	179 - 180°	15 m
11.	$\alpha C_{10}H_7O-P\begin{matrix}-OH\\=O\\H\end{matrix}$	α-naphtolphosphorige Säure.	—	82°	—	—
12.	$\beta C_{10}H_7O-P\begin{matrix}-OH\\=O\\H\end{matrix}$	β-naphtolphosphorige Säure.	—	111°	—	—
13.	$\alpha C_{10}H_7OPOCl_2$	Mono-α-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin.	1,0889	—	198–202° oder 325–327°	20 m oder gew. D
14.	$\beta C_{10}H_7OPOCl_2$	Mono-β-Naphtoloxy-o-Chlorphosphin.	—	39°	204—205°	20 m
15.	$\alpha C_{10}H_7OP\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix}$	Mono-α-Naphtolphosphorsäure.	—	142°	—	—
16.	$\beta C_{10}H_7OP\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix}$	Mono-β-Naphtolphosphorsäure.	—	167°	—	—
17.	$\begin{matrix}\beta C_{10}H_7O-P=O\\\beta C_{10}H_7O-\ -OH\end{matrix}$	Di-β-Naphtolphosphorsäure.	—	142°	—	—
18.	$\alpha C_{10}H_7O-P\begin{matrix}=O\\-OC_2H_5\\-OC_2H_5\end{matrix}$	Mono-α-naphtolphosphorsaurer Aethylester.	1,0446	—	189° unter Zersetzung	20 m
19.	$\begin{matrix}\alpha C_{10}H_7O-P=O\\\alpha C_{10}H_7O-\ -OC_2H_5\end{matrix}$	Di-α-naphtolphosphorsaurer Aethylester.	—	31–32°	—	—
20.	$\beta C_{10}H_7O-P\begin{matrix}=O\\-OC_2H_5\\-OC_2H_5\end{matrix}$	Mono-β-naphtolphosphorsaurer Aethylester.	1,0439	—	191° unter Zersetzung.	20 m
21.	$\alpha C_{10}H_7O-P\begin{matrix}=O\\-HNHNC_6H_5\\-HNHNC_6H_5\end{matrix}$	Phosphorylmono-α-naphtolphenylhydrazid.	—	168–169°	—	—
22.	$\beta C_{10}H_7O-P\begin{matrix}=O\\-HNHNC_6H_5\\-HNHNC_6H_5\end{matrix}$	Phosphorylmono-β-naphtolphenylhydrazid.	—	198°	—	—

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für seine wirksame Unterstützung auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.